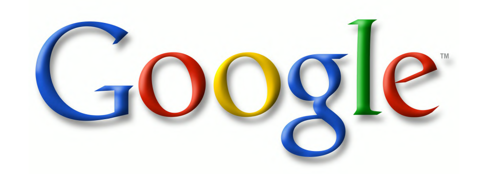
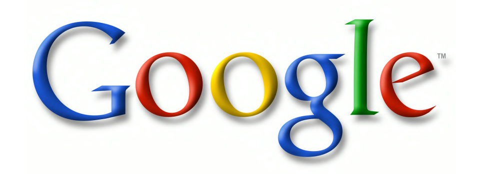

Google



REPETITORIUM

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

MIT BESONDERER RÜCKSICHT
AUF DIE STUDIRENDEN DER MEDICIN
UND PHARMACIE

BEARBEITET

VON

DR. ADOLF PINNER,
PRIVATDOCENTEN AN DER UNIVERSITÄT BERLIN.

ZWEITE AUFLAGE.

BERLIN
VERLAG VON ROBERT OPPENHEIM
1874.

Vorrede zur ersten Auflage.

Das vorliegende kleine Repetitorium hat den Zweck, Anfängern und solchen Studirenden, welche nicht ausschliesslich der Chemie sich widmen (namentlich Pharmaceuten und Medicinern), als Leitfaden neben einem Colleg der organischen Chemie zu dienen.

Die neuesten Anschauungen über den Bau der organischen Verbindungen sind darin wiedergegeben, überall wo die Structur eines Körpers bereits erschlossen ist, ist die Constitutionsformel angewendet worden.

Von dem überreichen Stoffe ist nur das theoretisch oder gewerblich Wichtige weiter ausgeführt, alles Unwichtigere entweder nur kurz erwähnt oder ganz übergangen worden.

Die Anordnung des Stoffes ist in der Weise geschehen, dass alle Derivate einer Kohlenstoffreihe neben einander abgehandelt sind und unter diesen zuerst die Halogenderivate, dann die Hydroxylderivate, dann die stickstoffhaltigen Körper und endlich die Metallverbindungen. Jedoch ist diese Anordnung nicht mit pedan-

tischer Kleinlichkeit durchgeführt, vielmehr auf die genetischen Beziehungen, so weit es anging, Rücksicht genommen worden.

Für jede grosse Körperklasse, z. B. für die Alkohole, Aldehyde, Säuren, Chloride etc., sind nach der ersten Verbindung der Klasse die allgemeine Charakteristik und die allgemeinen Reactionen angegeben worden.

A. Pinner.

Vorrede zur zweiten Auflage.

Nachdem durch die über Erwarten günstige Aufnahme, welche mein kleines Repetitorium der organischen Chemie gefunden hat, nach kaum zwei Jahren die ziemlich starke Auflage vergriffen worden ist, habe ich die angenehme Pflicht gehabt, in dieser zweiten Auflage nicht nur die neuesten Ergebnisse der Wissenschaft, soweit sie für ein kleines Lehrbuch wichtig schienen, aufzunehmen, sondern namentlich die hervorgetretenen Mängel der ersten Auflage so viel als möglich zu beseitigen. So ist auf die Bedürfnisse der Mediciner und Pharmaceuten in vorliegender zweiter Auflage weit mehr Rücksicht genommen worden, die pharmaceutisch und physiologisch wichtigen Stoffe (Alkaloïde, Albumine etc.) sind ausführlicher behandelt worden, ohne dass der Rahmen des Buches erheblich erweitert worden ist.

Für diejenigen, denen die jetzt geltenden Anschauungen in der Chemie fremd sind, und welche daher in der kurzen Einleitung dieses Buches nicht den Schlüssel zu dem Verständniss derselben finden, ist aus meinem

in diesem Jahre erschienenen Repetitorium der anorganischen Chemie die Einleitung, welche in methodischer Reihenfolge die Einführung in diese Anschauungen bezweckt, in besonderem Abdrucke herausgegeben worden.

Berlin Februar 1874.

Pinner.

Inhalt.

Seite

Seite

Einleitung.

Seit den ersten Anfängen der chemischen Wissenschaft, als man die Stoffe in ihrer Zusammensetzung zu erkennen und nach derselben zu ordnen begann, behandelte man diejenigen Verbindungen, welche der Kohlenstoff bildet, gesondert von denen aller anderen Elemente, theils, weil ihre Anzahl ausserordentlich gross war, namentlich aber, weil dieselben, soweit sie natürlich vorkommen, mit nur wenigen Ausnahmen durch den Lebensprocess des thierischen und pflanzlichen Organismus erzeugt werden, und die Versuche, sie aus ihren Elementen darzustellen, scheiterten. Man nahm daher an, dass sie gar nicht auf chemischem Wege gebildet werden könnten, dass sie vielmehr in der organischen Natur unter Mitwirkung einer geheimnissvollen Kraft, die man Lebenskraft nannte, entständen, und bezeichnete sie als organische Verbindungen. So entstand der Name organische Chemie, und man hat bis jetzt, obwohl es gelungen ist, sehr viele solcher Stoffe aus den Elementen zusammenzusetzen und daher die Annahme einer Lebenskraft hat schwinden müssen, diesen Namen beibehalten, wenn auch dieser Theil der allgemeinen Chemie besser als Chemie der Kohlenstoffverbindungen zu bezeichnen wäre.

Die in der Natur vorkommenden organischen Verbindungen enthalten neben Kohlenstoff nur wenige Elemente, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, entweder jedes allein an Kohlenstoff gebunden, oder zwei von ihnen oder endlich alle drei. Nur einige enthalten ausserdem noch Schwefel und Phosphor. Dagegen hat man auf chemischem Wege fast alle Elemente in Kohlenstoffverbindungen eingeführt.

Um über das Wesen einer Verbindung Aufschluss zu erhalten, ist es vor Allem erforderlich, die sie zusammensetzenden Stoffe und deren Mengenverhältnisse zu kennen, es ist demnach auch für das Studium der organischen Körper Grundbedingung, die qualitative und quantitative Analyse auszuführen. Die Methoden der qualitativen und quantitativen Prüfung fallen meist zusammen, weshalb wir hier sogleich die letzteren kurz anführen wollen, und wegen der Details der Ausführung auf den Anhang verweisen.

Kohlenstoff und Wasserstoff werden stets in einer Operation bestimmt, und zwar indem man eine gewogene Menge Substanz mit einer Sauerstoffverbindung, welche ihren Sauerstoff bei höherer Temperatur leicht abzugeben vermag (Kupferoxyd, Bleichromat), glüht, wodurch der Kohlenstoff zu Kohlensäure CO_2, der Wassertoff zu Wasser H_2O oxydirt, verbrannt wird. Diese Operation nennt man Verbrennung. Das Wasser wird in einem mit trockenem Chlorcalcium, die Kohlensäure in einem mit Kalilauge gefüllten Apparate absorbirt, beide Apparate vor und nach der Verbrennung gewogen und so das Gewicht des Wassers und der Kohlensäure ermittelt. Daraus berechnet man das Gewicht des Wasserstoffs und des Kohlenstoffs.

Der Sauerstoff wird nicht direct bestimmt, sondern sein Gewicht aus dem an 100 Proc. fehlenden Gewichte der Summe aller anderen Bestandtheile berechnet.

Der Stickstoff wird entweder bestimmt, indem man die Zersetzung der stickstoffhaltigen Substanz in der Weise leitet, dass der Stickstoff als Gas entweicht, über Quecksilber aufgesammelt und aus seinem Volumen mit Berücksichtigung der Temperatur und des Druckes sein Gewicht berechnet wird, oder er wird in Ammoniak übergeführt und dessen Menge bestimmt.

Chlor, Brom, Jod werden nach Zersetzung der organischen Substanz (durch Glühen derselben mit gebranntem Kalk oder durch vollständige Oxydation derselben mittelst rauchender Salpetersäure bei höherer Temperatur) an Silber gebunden und als Silberchlorid, -bromid oder -jodid bestimmt.

Schwefel und Phosphor werden durch Oxydation der organischen Substanz (Glühen mit einem Gemisch von Salpeter und Natriumcarbonat, oder Digestion mit rauchender Salpetersäure) in Schwefelsäure und Phosphorsäure umgewandelt, erstere an Barium gebunden und bestimmt, letztere durch Magnesiumsulfat und Ammoniak in Magnesium-Ammoniumphosphat verwandelt und so gewogen.

Wenn nun nach den eben erwähnten Methoden die Mengenverhältnisse aller Bestandtheile einer organischen Substanz ermittelt worden sind, so bilden die gefundenen Procentzahlen die erste Grundlage zur Feststellung der che-

mischen Formel der Verbindung. Dividirt man nämlich die für jedes Element gefundene Zahl durch das Atomgewicht desselben, so erhält man das Verhältniss der Elemente zu einander in der Verbindung.

Hätten wir z. B. in irgend einer Substanz, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, durch die Analyse 40 Proc. Kohlenstoff und 6.6 Proc. Wasserstoff gefunden, so würde die zu 100 Proc. noch fehlende Menge auf Sauerstoff kommen, da dieser aus dem Verluste berechnet werden muss, d. h. 53.4 Proc. Dividiren wir nun die für Kohlenstoff gefundene Zahl 40 durch das Atomgewicht des Kohlenstoffs, durch 12, so erhalten wir die Zahl 3.3, ferner die für Wasserstoff gefundene Zahl 6.6 durch das Atomgewicht des Wasserstoffs, durch 1, so erhalten wir die Zahl 6.6, endlich die für Sauerstoff berechnete Zahl 53.4 durch das Atomgewicht des Sauerstoffs, durch 16, so erhalten wir die Zahl 3.3.

$$\begin{aligned} \text{Also } C &= 40.0 \text{ Proc.} = 3.3. \\ H &= 6.6 \quad \text{„} \quad = 6.6. \\ O &= 53.4 \quad \text{„} \quad = 3.3. \end{aligned}$$

Wir bemerken sofort, dass die Verhältnisse von Kohlenstoff zu Wasserstoff und zu Sauerstoff die von 1 : 2 : 1 sind, also enthält die Verbindung auf 1 Kohlenstoffatom 2 Wasserstoffatome und 1 Sauerstoffatom,

$$\text{d. h. } C + 2H + O \text{ oder } CH_2O.$$

Mit dieser so gewonnenen Formel drücken wir keineswegs in jedem Falle die wahre chemische Formel der untersuchten Substanz aus, vielmehr lehrt dieselbe uns nur das Verhältniss der einzelnen Atome zu einander kennen. Es giebt nämlich eine grosse Anzahl von Verbindungen, welche dieses Verhältniss zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zeigen, in welchen das Atomverhältniss 1C:2H:1O statt hat. Von diesen Verbindungen ist eine bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, andere sind Flüssigkeiten, noch andere sind feste Körper, und auch die flüssigen und festen Verbindungen zeigen unter einander die grössten chemischen und physicalischen Unterschiede. Aber nicht alle diese Verbindungen besitzen dieselbe Moleculargrösse, d. h. nicht alle enthalten im Molecül nur ein Kohlenstoff, zwei Was-

serstoff und ein Sauerstoff, sondern von dem einen enthält das Molecül zwei Kohlenstoff, vier Wasserstoff und zwei Sauerstoff, es ist doppelt so gross als die einfachste Verhältnissformel anzeigt, von anderen enthält das Molecül 3 C, 6 H und 3 O, es ist dreimal so gross, von noch anderen enthält das Molecül sogar 6 C und 12 H und 6 O, es ist sechsmal so gross als CH_2O.

Es wird daher die Aufgabe des Chemikers sein, sobald er die procentische Zusammensetzung einer Verbindung und damit das Verhältniss der Atome zu einander erforscht hat, die Moleculargrösse dieser Verbindung zu ermitteln. Es führen nun verschiedene Wege zu diesem Ziele.

Ist die Verbindung ein Gas, oder kann sie, ohne Zersetzung zu erleiden, durch höhere Temperatur in den gasförmigen Zustand übergeführt werden, so hat man nur nöthig, das Gewicht eines bestimmten Volumens der gasförmigen oder der in den gasförmigen Zustand übergeführten Verbindung zu ermitteln, um die Grösse des Molecüls festzustellen. Denn bekanntlich verhalten sich die Gewichte gleicher Volume verschiedener Gase bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke wie die Moleculargewichte, weil stets ein gleich grosser Raum von einer gleich grossen Anzahl von Molecülen erfüllt ist, die Gase mögen sonst so verschieden wie möglich sein (vergl. anorg. Chem. S. 17). Wenn also das Gewicht eines Volums Wasserstoff gleich zwei ist (das Moleculargewicht des Wasserstoffs ist ja gleich zwei), so wird das Gewicht eines Volums Salzsäure = 36.5 (H = 1 + Cl = 35.5) sein, oder wenn wir das Volumgewicht des Wasserstoffs = 1 annehmen, so wird das Gewicht des gleichen Volums Salzsäure (natürlich stets bei gleicher Temperatur und unter gleichem Druck gemessen) $= \frac{36.5}{2} = 18.25$ sein. Es wiegt also ein Volum Salzsäure 18.25 mal so viel als dasselbe Volum Wasserstoff, unter denselben Bedingungen gewogen. Wenn wir daher das Moleculargewicht der Salzsäure nicht kennen würden, dagegen gefunden hätten, dass sie 18.25 mal schwerer ist als Wasserstoff, ihr *Volumgewicht* bestimmt hätten, dann brauchten wir dieses Volumgewicht der Salzsäure nur mit 2 zu multipliciren, um das Molecular-

gewicht derselben zu erhalten. Das Moleculargewicht einer Substanz ist also doppelt so gross als ihr auf Wasserstoff als Einheit bezogenes Volumgewicht. Hätten wir also bei einer Substanz, deren einfachste Formel (Atomverhältnissformel) nach der Analyse durch CH_2O ausgedrückt wird, gefunden, dass ihr Volumgewicht $= 30$ sei, d. h. dass sie im gasförmigen Zustande gewogen 30 mal schwerer als Wasserstoff sei, so würde ihr Moleculargewicht $30 \times 2 = 60$ sein. Nun ist aber das Gewicht einer Substanz, deren Formel durch CH_2O ausgedrückt wird, $= C + 2H + O = 12 + 2 + 16 = 30$, die Molecularformel unserer Substanz muss also doppelt so gross sein als CH_2O, d. h. $= C_2H_4O_2$.

Angenommen, wir hätten das Volumgewicht einer anderen Substanz, deren einfachste Formel durch CH_2O ausgedrückt wird, zu 45 gefunden, so würde das Moleculargewicht derselben $= 45 \times 2 = 90$ sein, also dreimal so gross, als der Formel CH_2O entspricht, d. h. $= C_3H_6O_3$ u. s. w.

Die Methoden zur Ausführung der Gasvolumgewichtsbestimmung, oder wie man sie gewöhnlich nennt, Dampfdichtebestimmung, solcher Körper, die bei gewöhnlicher Temperatur fest oder flüssig sind, sind im Anhange beschrieben.

Man kann ferner die Moleculargrösse einer Verbindung dadurch bestimmen, dass man, wenn der organische Körper sich wie eine Säure oder wie eine Base verhält, Salze darstellt und nach einer abermaligen quantitativen Analyse das Verhältniss seiner Atome zu einander berechnet. Die Essigsäure z. B. gehört zu den oben erwähnten Substanzen, deren Atomverhältnissformel durch CH_2O ausgedrückt wird. Sie ist eine Säure, löst Silberoxyd auf und bildet eine krystallisirende Verbindung, welche 14.4 Proc. Kohlenstoff, 1.8 Proc. Wasserstoff, 19.1 Proc. Sauerstoff und 64.7 Proc. Silber enthält. Dividiren wir jetzt diese Zahlen durch die Atomgewichte der entsprechenden Elemente, also 14.4 durch 12 (Kohlenstoff), 1.8 durch 1 (Wasserstoff), 19.1 durch 16 (Sauerstoff) und 64.7 durch 108 (Atomgewicht des Silbers), so erhalten wir:

$$C = \frac{14.4}{12} = 1.2$$

$$H = \frac{1.8}{1} = 1.8$$

$$O = \frac{19.1}{16} = 1.2$$

$$Ag = \frac{64.7}{108} = 0.6$$

Wir sehen sofort, dass das Verhältniss des Silbers zum Kohlenstoff wie 1:2, zu Wasserstoff wie 1:3, zu Sauerstoff wie 1:2 ist. Es sind also in dieser Verbindung auf ein Atom Silber zwei Atome Kohlenstoff, drei Atome Wasserstoff und zwei Atome Sauerstoff enthalten, also $AgC_2H_3O_2$. Nun ersetzt aber das Silber in Säuren ein Atom Wasserstoff, fügen wir daher in unserer Formel statt des Ag ein H wieder ein, so erhalten wir als Formel für die Essigsäure $C_2H_4O_2$, und das ist auch die Molecularformel derselben. In ähnlicher Weise verhalten sich die organischen Körper, welche basischen Charakter besitzen. Diese Verbindungen vereinigen sich direct mit Säuren und man kann meist aus der Menge der Säure, mit welcher sie sich verbinden, die Moleculargrösse der Verbindung berechnen. Ist dagegen die zu untersuchende Substanz weder eine Säure noch eine Base, noch ohne Zersetzung vergasbar, dann kann nur ein genaues Studium ihrer chemischen Metamorphosen zur Ermittelung der Moleculargrösse führen.

Hat man von einer Verbindung sowohl die Zusammensetzung als auch die Moleculargrösse ermittelt, so ist durch die daraus gewonnene chemische Formel die Verbindung noch nicht so charakterisirt, dass eine Verwechselung mit einer andern nicht möglich ist. Es giebt nämlich eine sehr grosse Anzahl von Verbindungen, denen andere entsprechen, welche sowohl vollkommen gleiche Zusammensetzung als auch gleiche Moleculargrösse mit ihnen besitzen und doch in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften von ihnen verschieden sind. So giebt es zum Beispiel drei Körper, deren Zusammensetzung und Molecül die Formel C_3H_6O verlangen. Die Verschiedenheit dieser drei Körper kann nur

in ihrem inneren Bau, in ihrer Constitution begründet sein, und wir sind genöthigt, sobald aus dem Zusammenhange nicht unzweifelhaft erhellt, welchen der drei Körper C_3H_6O wir meinen, in unserer Formel zugleich die Constitution, die Structur der von uns besprochenen Verbindung auszudrücken. So sind die Constitutionsformeln entstanden, deren wir uns neben den Molecularformeln in der Folge bedienen werden.

Um die Constitutionsformeln zu verstehen, müssen wir einige Gesetze, die zwar in der anorganischen Chemie schon hervortreten, deren Besprechung jedoch dort wegen der Einfachheit der Verhältnisse gewöhnlich unterbleibt, hier vorausschicken.

Substitution.

Der Kohlenstoff ist bekanntlich vierwerthig. Diese Vierwerthigkeit bildet das Fundament, auf welchem sich die complicirtesten Verbindungen aufbauen lassen, wenn damit das Gesetz der Vertretbarkeit äquivalenter Mengen von Elementen unter einander verbunden wird. Der einwerthige Wasserstoff kann Atom für Atom durch das gleichfalls einwerthige Chlor, oder Brom, oder Kalium, oder Silber vertreten werden, an die Stelle eines Atoms Wasserstoff kann sich ein Atom Chlor lagern, dieses füllt denselben Platz aus, wie sein Vorgänger, es stellt mit seiner atombindenden Kraft, seiner Affinitätskraft, die gleich eins ist, das durch den Austritt eines Atoms H gestörte Gleichgewicht der Verbindung in alter Weise wieder her. Ferner kann ein Atom Wasserstoff durch die äquivalente Menge Sauerstoff vertreten werden, d. h. da die atombindende Kraft des Sauerstoffs zweimal so gross ist als die des Wasserstoffs, durch ein halbes Atom Sauerstoff. Da aber ein halbes Atom Sauerstoff nicht denkbar ist, so müssen wir logischer sagen: durch die Hälfte der atombindenden Kraft eines Atoms Sauerstoff, die andere Hälfte muss dann durch irgend eine andere Kraft, die gleich der des Wasserstoffs ist, (= 1) im Gleichgewicht gehalten sein. Wir wollen des leichteren Verständnisses wegen gleich Beispiele anführen. Wir bezeichnen deshalb durch kleine Striche neben den die Elemente bedeutenden Buchstaben die Grösse der atombindenden Kraft

des Elements, die Affinitätskraft, dergestalt, dass ein Strich die Einheit ausdrückt,

```
                                 |          |
also:     H⁻       ⁻O⁻          /N\       —C—
                                            |
     einwerthig, zweiwerthig, dreiwerthig, vierwerthig.
```

Nun betrachten wir die einfachste Verbindung des Kohlenstoffs, das ist die Verbindung von einem Atom Kohlenstoff mit 4 Atomen Wasserstoff

```
   H
   |
H—C—H
   |
   H
```

In dieser Verbindung kann ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Chlor, Brom, Jod, Kalium etc. vertreten sein, also:

```
   H            H            H           H
   |            |            |           |
H—C—Cl;      H—C—Br;      H—C—J;      H—C—K
   |            |            |           |
   H            H            H           H
```

oder durch die Hälfte der atombindenden Kraft des Sauerstoffs, dessen andere Hälfte durch ein einwerthiges Element neutralisirt ist, also

```
   H                         H
   |                         |
H—C—O—K     oder auch     H—C—O—H
   |                         |
   H                         H
```

Wir sehen demnach aus diesen beiden letzten Fällen, dass die Gruppe OK(⁻O⁻K) und OH(⁻O⁻H) wie ein einwerthiges Element ein Atom Wasserstoff zu vertreten im Stande ist. Und es darf uns dies nicht auffallend sein, wenn wir erwägen, dass in der Gruppe CH_3

```
   H
   |
H—C—
   |
   H
```

eine ungesättigte Affinität frei wirkend ist und nur durch eine gleich grosse Kraft unwirksam gemacht werden kann, gleichgiltig ob diese gegenwirkende Kraft die volle Kraft eines Atoms eines einwerthigen Elements, oder der Rest aller wirkenden Kräfte einer Atomgruppe ist, wenn nur seine Grösse = 1 ist.

In derselben Weise fortfahrend können wir auch ein H durch die Gruppe NH_2, die ebenfalls einwerthig ist, ja sogar durch die Gruppe CH_3 ersetzen und gelangen so zu den Formeln

```
     H     H                H  H
     |   /                  |  |
  H—C—N         und      H—C—C—H
     |   \                  |  |
     H     H                H  H
```

Die letztere Formel $CH_3{-}CH_3$ führt uns in eine neue Kohlenstoffreihe, mit welcher wir in derselben Weise alle Substitutionen vornehmen können, wie mit der einfachen CH_4, doch wollen wir noch bei unserem ersten Beispiele bleiben.

Wir haben bis jetzt in der Gruppe CH_4 nur ein Atom H durch andere einwerthige Atome oder Atomgruppen vertreten lassen; in gleicher Weise können wir zwei Atome H durch zwei einwerthige Atome oder Atomgruppen, oder durch ein zweiwerthiges Atom, oder durch eine zweiwerthige Atomgruppe ersetzen. Wir würden dann z. B. folgende Formeln erhalten:

1) 2H durch zwei einwerthige Atome vertreten:

```
    H            H            H           H
    |            |            |           |
 H—C—Cl;     H—C—Br;      H—C—J;      H—C—Br
    |            |            |           |
    Cl           Br           J           Cl
```

(CH_2Cl_2) (CH_2Br_2) (CH_2J_2) (CH_2BrCl)

2) 2H durch ein zweiwerthiges Atom vertreten:

```
    H            H
    |            |
 H—C┐   ;     H—C┐        etc.
    └O           └S
```

($CH_2{=}O$) ($CH_2{=}S$)

3) 2H durch eine zweiwerthige Atomgruppe vertreten:

```
  H              H
  |              |
H–C┐    ;      H–C┐
  └N–H           └C–H
                   |
                   H
```

$(CH_2{=}NH)$ $(CH_2{=}CH_2)$

Wir können ferner in der Gruppe CH_4 3 Atome H durch 3 einwerthige Atome oder Atomgruppen, oder durch ein zweiwerthiges und ein einwerthiges Atom, oder durch ein dreiwerthiges Atom (oder Atomgruppe) vertreten lassen, und würden dann zu den Formeln gelangen:

```
    H            H          H        H H
    |            |          |        | |
 Cl–C–Cl      Cl–C=O        C≡N      C≡C
    |
    Cl
```

$CHCl_3$ $CHClO$ CHN C_2H_2

Schliesslich könnten wir allen 4 Atomen Wasserstoff 4 einwerthige Elemente substituiren, oder ein zweiwerthiges und zwei einwerthige, oder zwei zweiwerthige, oder ein dreiwerthiges und ein einwerthiges Element; Beispiele dafür wären:

CCl_4; $COCl_2$; CO_2; $CNCl$

Wir werden später eine noch grössere Mannigfaltigkeit der Substitutionen kennen lernen, hier haben wir nur den Grundsatz fest im Auge zu behalten, dass nur äquivalente, gleichwerthige Mengen von Atomen oder Atomgruppen sich vertreten können.

Ein oben angeführtes Beispiel wollen wir nun etwas näher der Betrachtung unterziehen. Es ist die Vertretung eines Atoms Wasserstoff in der Gruppe CH_4 durch die einwerthige Atomgruppe CH_3:

```
  H H
  | |
H–C–C–H
  | |
  H H
```

oder $CH_3{-}CH_3$, d. h. C_2H_6.

In dieser schon complicirteren Verbindung können wir, wie bereits oben kurz angedeutet worden ist, dieselben Substitutionen sich vollenden lassen, wie in der Gruppe CH_4, nur wird die Anzahl der abgeleiteten Stoffe eine noch grössere, und überdies werden wir hier schon solchen Körpern begegnen, die bei gleicher Zusammensetzung ihre Verschiedenheit in den Eigenschaften klar hervortreten lassen.

Wird z. B. in der Gruppe $CH_3{}^-CH_3$ ein Atom Wasserstoff durch irgend ein einwerthiges Element oder eine einwerthige Atomgruppe vertreten, wir wählen der Einfachheit wegen wieder Chlor, so entsteht die Verbindung $CH_3{}^-CH_2Cl$. Solcher Verbindungen kann es nur eine einzige geben, es ist gleichgültig, ob dieselbe $CH_2Cl^-CH_3$ oder $CH_3{}^-CH_2Cl$ geschrieben wird, denn die verschiedenen Atome Wasserstoff wirken in der Gruppe $CH_3{}^-CH_3$ völlig in gleicher Weise. Wohin wir auch das Chloratom verlegen, stets nimmt es (räumlich gedacht) dieselbe Lage ein gegenüber den Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen. Es ist also nur eine Verbindung möglich, welcher die Zusammensetzung $C_2H_5Cl(CH_3{}^-CH_2Cl)$ zukommt. Anders schon gestaltet sich das Verhältniss, wenn wir ein zweites Chloratom einem Wasserstoffatom substituiren. Es sind alsdann zwei Fälle denkbar. Entweder verdrängt das zweite Chloratom ein Wasserstoffatom aus demjenigen Kohlenstoffatom, welches schon ein Chloratom besitzt, um die Verbindung $CH_3{}^-CHCl_2$ zu bilden, oder es ersetzt ein Wasserstoffatom in dem anderen Kohlenstoffatom, um den Körper $CH_2Cl^-CH_2Cl$ entstehen zu lassen. Hiermit haben wir zwei Körper gewonnen, die bei absolut gleicher Zusammensetzung und gleicher Moleculargrösse verschiedene Eigenschaften besitzen müssen, weil die gegenseitige Stellung der beiden Chloratome die Eigenschaften der Verbindung in hohem Maasse beeinflussen. Solche Verbindungen, welche bei Gleichheit der Zusammensetzung und des Molecüls Verschiedenheit der Eigenschaften zeigen, nennt man isomere Verbindungen.

Die grosse Anzahl von Isomerien hat die Chemiker genöthigt, tiefer in den Bau der Verbindungen einzudringen, weil, wie oben schon erwähnt, bei isomeren Verbindungen nur die Ungleichheit der Constitution auch die Ungleichheit der Eigenschaften bedingen kann.

Derselbe Fall von Isomerie liegt vor, sobald in die Gruppe $CH_3{-}CH_3$ drei Chloratome eintreten. Man sieht sofort, dass die beiden Möglichkeiten gegeben sind $CH_2Cl{-}CHCl_2$ und $CH_3{-}CCl_3$. Eine dritte Verbindung ist nicht denkbar.

So können wir also in der Verbindung $CH_3{-}CH_3$ allmählig alle Wasserstoffatome durch andere Elemente oder Atomgruppen ersetzen. Wir wollen hier nur noch einen Fall hervorheben, dass nämlich ein Atom Wasserstoff durch die einwerthige Atomgruppe CH_3 vertreten ist, alsdann wird die Verbindung $CH_3{-}CH_2{-}CH_3$ oder C_3H_8 erhalten. Findet in dieser abermals dieselbe Substitution statt, so entsteht entweder die Verbindung $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$ oder

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{-}CH_3,$$

beide C_4H_{10} aber isomer, weil in dem einen Falle die Kohlenstoffatome kettenförmig an einander hängen, in dem anderen dagegen drei Kohlenstoffatome an das vierte gebunden sind. Aus diesen beiden Verbindungen entständen dann auf dieselbe Weise durch abermalige Substitution von CH_3:

1) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$;

2) $CH_3{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{-}CH_3 \quad = \quad C_2H_5{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{-}CH_3$;

3) $CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}{-}CH_3$

alle $= C_5H_{12}$.

In diesem Falle haben wir also schon drei Isomere. Noch grösser wird die Zahl der isomeren Kohlenwasserstoffe sein, denen die Formel C_6H_{14} zukommt, und es steigt dieselbe mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ungeheuer rasch, nämlich nach den Gesetzen der Permutation.

Wenn wir nun die einzelnen Glieder der bis jetzt betrachteten, nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden und Kohlenwasserstoffe genannten Verbindungen neben einanderstellen:

CH_4; C_2H_6; C_3H_8; C_4H_{10}; C_5H_{12}

so erkennt man sofort, dass jedes folgende Glied sich von dem vorhergehenden durch ein Plus von CH_2 unterscheidet. Bezeichnen wir die Anzahl der Kohlenstoffatome mit n, wo n jede ganze Zahl von 1 an bedeutet, so ist die Anzahl der Wasserstoffatome $2n+2$, also die erwähnte Reihe besitzt gemeinschaftlich die Formel C_nH_{2n+2}.

Wenn wir dagegen von der Verbindung $CH_2=CH_2$ (S. 10) ausgehen, also derjenigen, in welcher die beiden Kohlenstoffatome mit je zwei Affinitäten an einander haften, und in dieser ein Atom H gegen CH_3 austauschen, so erhalten wir: $CH_2=CH-CH_3$ oder C_3H_6. In dieser Verbindung können wir den Austausch eines H gegen CH_3 fortsetzen, und zu den Verbindungen: $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ und $CH_2=\underset{|\atop CH_3}{C}-CH_3$ (beide $= C_4H_8$) gelangen. So könnten wir fortfahren, und abgesehen von den vielen möglichen Isomeriefällen bei den höher zusammengesetzten Gliedern die Reihe erhalten:

C_2H_4; C_3H_6; C_4H_8; C_5H_{10};

Verbindungen also, denen die allgemeine Formel C_nH_{2n} zukommt, wobei n jede ganze Zahl von 2 an sein kann. Ein Körper CH_2 dagegen ist bis jetzt nicht erhalten worden, auch bei der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs nicht sehr wahrscheinlich.

Sind zwei Kohlenstoffatome mit je drei Affinitäten an einander gebunden, so resultirt der Körper $CH\equiv CH = C_2H_2$ (S. 10). Aus diesem leitet sich durch Substitution der Körper $CH\equiv C-CH_3 = C_3H_4$ ab u. s. f., so dass auch hier eine Reihe von Kohlenwasserstoffen aufgebaut werden kann: C_2H_2; C_3H_4; C_4H_6 etc., oder mit der allgemeinen Formel C_nH_{2n-2}.

Der kleinste Werth von n ist wiederum 2.

Solche Reihen nun, die sich von einander ableiten lassen durch Austausch je eines H gegen ein CH_3, heissen homologe Reihen; CH_4; C_2H_6; C_3H_8; C_4H_{10} ist eine homologe Reihe; ebenso C_2H_4; C_3H_6; C_4H_8; endlich C_2H_2; C_3H_4; C_4H_6.

Alle Kohlenwasserstoffe, denen die allgemeinen Formeln C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} etc. zukommen, können in Verbindungen

von der Formel C_nH_{2n+2} übergeführt werden, d. h. es kann durch Einfügung von Wasserstoff die doppelte und dreifache Bindung der Kohlenstoffe bis zur einfachen losgelöst werden. Weil also jene Kohlenwasserstoffe Wasserstoff noch aufzunehmen fähig sind, hat man sie ungesättigte Kohlenwasserstoffe genannt, im Gegensatz zu denen der Reihe C_nH_{2n+2}, welche das Vermögen, Wasserstoff aufzunehmen, nicht besitzen und gesättigte Kohlenwasserstoffe heissen.

$C_2H_4 = CH_2{=}CH_2$ kann noch zwei Atome Wasserstoff aufnehmen und sich in die Verbindung $C_2H_6 = CH_3{-}CH_3$ umwandeln. Ebenso kann $C_2H_2 = CH{\equiv}CH$ noch vier Atome Wasserstoff aufnehmen, um in die Verbindung $C_2H_6 = CH_3{-}CH_3$ überzugehen.

Nach diesem kurzen Ueberblick über die Ableitung der organischen Verbindungen aus einander wollen wir zur speciellen Beschreibung derselben übergehen, und zwar zuerst alle diejenigen Körper abhandeln, welche im Molecül nur ein Kohlenstoffatom besitzen, welche sich also von dem Kohlenwasserstoff CH_4 ableiten lassen. Alsdann wollen wir die Körper, welche zwei an einander haftende Kohlenstoffatome besitzen und vom Kohlenwasserstoff $CH_3{-}CH_3$ abzuleiten sind, folgen lassen. Darauf die von C_3H_8 sich ableitenden Verbindungen u. s. f.

C_1 Gruppe.

Methylverbindungen.

Methylwasserstoff, Grubengas, Methan, Sumpfgas; CH_4.

Diese einfachste Kohlenstoffverbindung kommt in Sümpfen und Steinkohlenbergwerken (schlagende Wetter) vor und ist dort durch freiwillige langsame Zersetzung organischer Stoffe bei Luftabschluss entstanden. Sie bildet sich ferner bei der trockenen Destillation vieler organischer Stoffe und bildet einen wesentlichen Bestandtheil des Leuchtgases.

Das Grubengas wird dargestellt durch Erhitzen von Natriumacetat $C_2H_3NaO_2$ (siehe später) mit überschüssigem Natriumhydrat:

$$\underset{\text{Natriumacetat.}}{C_2H_3NaO_2} + NaHO = \underset{\text{Natrium-carbonat.}}{Na_2CO_3} + CH_4$$

Auch lässt es sich künstlich aus unorganischen Stoffen darstellen. Leitet man Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff gemeinschaftlich über glühendes metallisches Kupfer, so erhält man Grubengas:

$$\underset{\text{Schwefel-kohlenstoff.}}{CS_2} + 2\,H_2S + 8\,Cu = CH_4 + \underset{\text{Kupfersulfür.}}{4\,Cu_2S}$$

Es ist ein farb- und geruchloses, nicht condensirbares Gas, dessen Gasvolumgewicht = 8 ist (d. h. 8mal schwerer als Wasserstoff), Moleculargewicht = 16. Es ist leicht entzündlich, verbrennt mit kaum leuchtender Flamme zu Kohlensäure und Wasser, und bildet mit Luft (oder Sauerstoff) gemischt ein explodirendes Gemenge:

$$CH_4 + 4\,O = CO_2 + 2\,H_2O.$$

(In den Kohlenbergwerken ist es mit Luft gemischt und hat, durch die Lampe der Grubenarbeiter entzündet, durch

seine Explosionen schon vielfaches Unglück verursacht, „schlagende Wetter").

Die Grubenarbeiter erhalten zur Vermeidung dieser Explosionen eine mit dichtem Drahtgeflecht umgebene Lampe (Davy's Sicherheitslampe), welche, so lange sie geschlossen ist, das explosive Gemisch von Grubengas und atmosphärischer Luft nicht entzünden kann. Doch wird diese Lampe häufig von den Grubenarbeitern geöffnet und veranlasst dann die Explosion.

Wird eine Mischung von gleichen Volumen Grubengas und Chlor dem zerstreuten Tageslicht ausgesetzt, so erhält man das erste Chlorsubstitutionsproduct desselben:

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl.$$

Halogen-Substitutionsproducte.

I. Es ist ein H des Grubengases durch ein Halogen ersetzt.

Methylchlorid, Chlormethyl, CH_3Cl. Kommt in der Natur nicht vor. Es wird gewöhnlich dargestellt aus Methylalkohol und nascirender Chlorwasserstoffsäure:

$$\underset{\text{Methylalkohol.}}{CH_4O} + HCl = \underset{\text{Methylchlorid.}}{CH_3Cl} + H_2O$$

Man erwärmt eine Mischung von Methylalkohol, Kochsalz und Schwefelsäure und fängt das Product über Wasser auf.

Farbloses, angenehm riechendes Gas, das sich in einer starken Kältemischung zu einer Flüssigkeit verdichtet und bei — 21^0 siedet. Volumgew. = 25.25, Moleculargew. = 50.5.

Methylbromid, Brommethyl, CH_3Br. Es wird dargestellt aus Methylalkohol und gasförmiger Bromwasserstoffsäure oder nascirender Bromwasserstoffsäure:

$$CH_4O + HBr = CH_3Br + H_2O.$$

Man löst Brom in Methylalkohol auf und setzt bei guter Abkühlung kleine Stückchen Phosphor zu.*)

---

*) Die Verbindungen des Phosphors mit Chlor, Brom und Jod, PCl_3, PBr_3, PJ_3 zersetzen sich bekanntlich durch Wasser in phos-

Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 13° C. siedet. Volumgew. des Gases = 47.5, Moleculargew. = 95.

Methyljodid, Jodmethyl; CH_3J. Wird dargestellt aus Methylalkohol und nascirender Jodwasserstoffsäure:

$$CH_4O + HJ = CH_3J + H_2O.$$

Zu Methylalkohol, in welchem Jod gelöst ist, wird Phosphor in kleinen Stückchen gegeben und das gebildete Jodmethyl abdestillirt.

Farblose, angenehm riechende, bei 43° siedende Flüssigkeit, die sich am Licht durch theilweise Zersetzung gelb bis roth färbt. Gasvolumgew. 71, Moleculargew. 142.

II. Es sind zwei H des Grubengases durch Halogene vertreten.

Methylenchlorid; CH_2Cl_2. Entsteht gleichfalls durch Einwirkung von Chlor auf Grubengas oder auch von Chlor auf Methylchlorid. Wenig gekannt.

Methylenbromid; CH_2Br_2, und

Methylenjodid, CH_2J_2.

Alle drei bieten wegen der Schwierigkeit sie darzustellen und weil sie bis jetzt wenig untersucht worden sind, nur als Schema für uns ein Interesse dar.

Das Methylenjodid wird aus dem gleich zu erwähnenden Jodoform durch Einwirkung starker Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Phosphor dargestellt:

$$CHJ_3 + HJ = CH_2J_2 + J_2.$$

Die Jodwasserstoffsäure wirkt demnach rückwärts substituirend, d. h. wieder Wasserstoff einführend ein. Der zu gleicher Zeit zugesetzte Phosphor hat den Zweck, mit dem frei gewordenen Jod zu

---

phorige Säure und Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure (vergl. Anorgan. Chem. S. 121 und 122):

$$PCl_3 + 3H_2O = PH_3O_3 + 3HCl$$
$$PBr_3 + 3H_2O = PH_3O_3 + 3HBr$$
$$PJ_3 + 3H_2O = PH_3O_3 + 3HJ.$$

In ganz analoger Weise wirken die Alkohole, nur dass der organische Rest an das Chlor, Brom, Jod sich anlagert:

$$PCl_3 + 3[CH_3(OH)] = PH_3O_3 + 3CH_3Cl$$
$$PBr_3 + 3[CH_3(OH)] = PH_3O_3 + 3CH_3Br$$
$$PJ_3 + 3[CH_3(OH)] = PH_3O_3 + 3CH_3J.$$

Wir werden später diese Reaction ausführlicher zu besprechen Gelegenheit haben.

Jodphosphor sich zu verbinden, welcher seinerseits durch das Wasser zersetzt, neue Jodwasserstoffsäure zur Wirkung kommen lässt (s. Anhang).

III. Es sind drei H des Grubengases durch Halogene vertreten.

Chloroform, *Chloroformium;* $CHCl_3$. Ist gleichfalls ein Product der Einwirkung von Chlor auf Grubengas:

$$CH_4 + 3\,Cl_2 = CHCl_3 + 3\,HCl.$$

Es wird durch Einwirkung von Chlorkalk auf verdünnten Weingeist dargestellt.

1 Th. Chlorkalk, 4 Th. Wasser und $^1/_8$ Th. Weingeist von 0.85 spec. Gew. werden rasch bis zum Eintreten der Reaction erwärmt und dann das Feuer entfernt. Das Chloroform destillirt mit Wasser gemischt über, wird von diesem getrennt, getrocknet und destillirt. Die Reaction verläuft in zwei Phasen. Durch die Einwirkung von Chlor auf Weingeist wird Chloral erzeugt und dieses durch den Kalk in Chloroform zersetzt:

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} + 4\,Cl_2 = \underset{\text{Chloral}}{C_2HCl_3O} + 5\,HCl$$

$$2\,\underset{\text{Chloral}}{C_2HCl_3O} + CaH_2O_2 = 2\,\underset{\text{Chloroform}}{CHCl_3} + \underset{\text{ameisensaures Calcium.}}{(CHO_2)_2Ca}$$

Das Chloroform ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und süsslichem Geschmack. Das spec. Gewicht desselben bei 0^0 ist 1.525, bei 17^0 C. = 1.491. Es siedet bei 63.5^0. Das Chloroform brennt schwierig mit grüngesäumter Flamme, ist sehr wenig in Wasser löslich, theilt demselben jedoch seinen Geruch und Geschmack mit; ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Wenn es rein ist, so sinkt es in Wasser unter ohne eine Trübung zu erzeugen, ist es dagegen alkoholhaltig, so bleibt das überstehende Wasser lange trübe. Durch Digeriren mit alkoholischer Kalilauge wird es zu ameisensaurem Kalium und Chlorkalium zersetzt:

$$CHCl_3 + 4\,KHO = \underset{\text{ameisens. Kalium}}{CHO_2K} + 3\,KCl + 2\,H_2O\,;$$

durch Ammoniak bei Gegenwart von Kaliumhydrat wird es in Cyankalium und Chlorkalium verwandelt:

$$CHCl_3 + NH_3 + 4\,KHO = \underset{\text{Cyankalium.}}{CNK} + 3\,KCl + 4\,H_2O.$$

Es wird sowohl in der Medicin wie in den Gewerben vielfach angewendet. In der Medicin dient es zur Hervorbringung von Gefühllosigkeit, als Anästheticum. Zu diesem Behufe muss es vollkommen rein und trocken sein. Es muss klar und durchsichtig, nicht trübe sein (Feuchtigkeit), es muss das oben erwähnte spec. Gewicht und den Siedepunkt besitzen (Verunreinigung mit Alkohol und anderen fremden Chloriden), es darf Lakmuspapier nicht röthen und Silbernitratlösung nicht trüben (freie Chlorwasserstoffsäure), es darf mit alkoholischer Kalilösung keine Fällung von Chlorkalium geben (fremde Chloride). Zu seiner Darstellung für medicinische Zwecke darf nur reiner, fuselfreier Alkohol angewendet werden.

In den Gewerben findet das Chloroform Anwendung zur Auflösung von Brom, Jod, Alkaloiden, Phosphor, Gutta-Percha, Harzen etc.

Bromoform, $CHBr_3$. Zu einer Auflösung von 1 Th. Kaliumhydrat in 1 Th. Methylalkohol setzt man Brom, bis eine bleibende Gelbfärbung eintritt. Die unten liegende Oelschicht ist Bromoform.

Farblose, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 152^0 siedet und das spec. Gew. 2.9 bei 12^0 besitzt.

Jodoform, *Jodoformium*, CHJ_3. Man löst 2 Th. Natriumcarbonat in 10 Th. Wasser, setzt 1 Th. Alkohol hinzu, erwärmt auf 60—80^0 und trägt nach und nach 1 Th. Jod ein.

Das Jodoform krystallisirt in gelben Blättchen oder Tafeln, die einen dem Safran ähnlichen Geruch besitzen. In trockenem Zustande lässt es sich nur unter theilweiser Zersetzung sublimiren, dagegen ist es mit Wasserdämpfen leicht destillirbar.

IV. Es sind die vier H des Grubengases durch Halogene ersetzt.

Kohlenstofftetrachlorid, Chlorkohlenstoff, CCl_4.

Der Chlorkohlenstoff ist das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Grubengas, auf Methylchlorid und auf Chloroform. Aus dem letzteren wird er gewöhnlich dargestellt.

Er ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 78^0 siedet. Durch Digeriren mit alkoholischer Kalilauge wird er zu Kaliumcarbonat und Kaliumchlorid zersetzt:

$$CCl_4 + 6\,KHO = K_2CO_3 + 4\,KCl + 3\,H_2O.$$

Alle bis jetzt erwähnten Chloride etc. erleiden unter dem Einfluss nascirenden Wasserstoffs eine Rücksubstitution durch Wasserstoff und erzeugen wieder Grubengas. Natriumamalgam (eine Verbindung von Natrium und Quecksilber) zersetzt langsam das Wasser und bewirkt so eine anhaltende Entwickelung von Wasserstoff. Wird nun eines der erwähnten Chloride etc. mit Natriumamalgam und Wasser zusammengebracht, so erhält man stets als Endproduct Grubengas:

$$CH_3Cl + H_2 = CH_4 + HCl$$
$$CH_2Cl_2 + 2H_2 = CH_4 + 2HCl$$
$$CHCl_3 + 3H_2 = CH_4 + 3HCl$$
$$CCl_4 + 4H_2 = CH_4 + 4HCl.$$

Allgemeine Reactionen der Chloride, Bromide, Jodide der Kohlenwasserstoffe. Die Chloride, Bromide und Jodide dienen wegen ihrer Reactionsfähigkeit, d. h. wegen ihres Vermögens, unter dem Einfluss chemischer Agentien das Halogen gegen andere einwerthige Atome oder Atomgruppen leicht auszutauschen, gewöhnlich als Ausgangspunkt zur Darstellung anderer Verbindungen.

1) Durch Digestion mit Kaliumhydrat oder Natriumhydrat wird in ihnen das Halogen durch OH, Hydroxyl, ersetzt:

$$CH_3J + KHO = \underset{\text{Methylalkohol}}{CH_3(OH)} + KJ.$$

2) Durch Kaliumsulfhydrat wird dem Halogen SH, Sulfuryl, substituirt:

$$CH_3J + KHS = \underset{\text{Methylmercaptan}}{CH_3(SH)} + KJ.$$

3) Ammoniak bewirkt die Einführung von NH_2, Amid, für das Halogen:

$$CH_3J + NH_3 = \underset{\text{Methylamin}}{CH_3(NH_2)} + HJ.$$

4) Durch metallisches Zink entsteht die Zinkverbindung des Kohlenwasserstoffrestes:

$$2CH_3J + 2Zn = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>Zn + ZnJ_2.$$

5) Durch Natriumalkoholate (siehe später) entstehen die Aether:

$$CH_3J + CH_3ONa = CH_3{}^-O^-CH_3 + NaJ.$$
Natriummethylat — Methyläther

6) Durch Natrium- oder Silbersalze der organischen Säuren entstehen die sog. zusammengesetzten Aether:

$$CH_3J + CHO_2Na = CH_3{}^-CHO_2 + NaJ.$$
ameisensaures Natrium — Ameisensäuremethyläther

7) Durch Cyankalium (siehe später) werden die Cyanide erzeugt:

$$CH_3J + KCN = CH_3CN + KJ.$$

8) Durch Sulfocyankalium (siehe später) werden die Sulfocyanide erzeugt:

$$CH_3J + KCNS = CH_3CNS + KJ.$$

Es giebt noch eine grosse Anzahl von Reactionen, deren die Chloride etc. fähig sind, die alle hier zu erwähnen uns zu weit führen würde. Bemerkt zu werden verdient noch, dass die Jodide am reactivsten sich erweisen, weniger die Bromide und noch weniger die Chloride, doch auch die beiden letzteren noch in sehr hohem Grade.

Hydroxyl-Substitutionsproducte.

Die Hydroxyl-Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe sind die wichtigsten Verbindungen der organischen Chemie, weil sie sowohl im Lebensprocess als auch in den Gewerben von hoher Bedeutung sind, und dem Chemiker das Material liefern, alle anderen Derivate entweder direct aus ihnen oder auf Umwegen darzustellen.

Wenn in einem Kohlenwasserstoff ein H durch ein Hydroxyl (OH) vertreten wird, so entsteht ein Alkohol, z. B. $CH_3(OH)$. Werden 2H durch 2OH ersetzt, so tritt, sobald die Austauschung beider H Atome an demselben Kohlenstoffatom stattfindet, ein Molecül H_2O aus, und das übrig bleibende O lagert sich mit beiden Affinitäten in die entstandene Lücke, z. B. $CH_2(OH)_2 = CH_2O + H_2O$

```
   H              H
   |              |
H⁻C⁻OH   =   H⁻C⌐   +  H₂O
   |              └O
   OH
```

Solche Körper sind entweder **Aldehyde** oder **Ketone** (den Unterschied beider Klassen werden wir später kennen lernen). Wird ein drittes Wasserstoffatom durch OH verdrängt, so tritt gleichfalls ein Molecül Wasser aus, und es entsteht eine Verbindung, welche statt der drei OH, die Gruppe O(OH) besitzt, z. B. CHO(OH)

$$HO-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-OH = HO-\overset{H}{C}{=}O + H_2O.$$

Solche Verbindungen nennt man **Säuren**. Ein viertes H kann nur in der Methylreihe durch OH ersetzt werden, in allen anderen Reihen ist es durch Kohlenwasserstoffreste vertreten. In der Methylreihe selbst treten in diesem Falle zwei Molecüle Wasser aus:

$$C(OH)_4 = CO_2 + 2H_2O.$$

Methylalkohol, Holzgeist; $CH_3(OH) = CH_4O$.

Der Methylalkohol kommt neben Essigsäure in den Destillationsproducten des Holzes vor. Ferner ist er in dem Oel der *Gaultheria procumbens*, dem Gaultheria- oder Wintergreenöl, in Verbindung mit Salicylsäure enthalten.

Seine Darstellung geschieht aus dem wässerigen Destillationsproduct des Holzes, dem sog. rohen Holzessig.

Man destillirt dieses vom Theer getrennte Product bis zu etwa 10 Proc. über gebranntem Kalk, wiederholt diese Operation mehrere Male, reinigt den so gewonnenen rohen Holzgeist dadurch, dass man geglühtes poröses Calciumchlorid hinzufügt, mit welchem er eine Verbindung eingeht, giesst von der entstandenen Krystallmasse alle öligen Producte ab, wäscht den Krystallkuchen mit Aether und zersetzt endlich die Verbindung durch Destillation mit Wasser. Der so gewonnene Methylalkohol ist nach seiner Entwässerung durch gebrannten Kalk noch nicht chemisch rein, kann aber für die meisten Zwecke schon verwendet werden.

Um ihn vollends zu reinigen wird er in den krystallisirenden Oxalsäureäther übergeführt, dieser mehrmals umkrystallisirt, durch Destillation mit Wasser wieder zersetzt und der so erhaltene wässerige Methylalkohol durch gebrannten Kalk und durch wasserfreies Kupfersulfat vom Wasser befreit.

Der Holzgeist ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, dem Weingeist ähnlich riechend und schmeckend.

Er siedet bei 65^0, hat das spec. Gew. 0.814 bei 0^0. Sein Gasvolumgewicht ist 16, sein Moleculargewicht 32. Er löst sich in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure etc., löst seinerseits ätherische Oele und alle Salze, welche in gewöhnlichem Alkohol löslich sind. Er brennt, angezündet, wie Weingeist.

Er wird in der Anilinfarbenfabrication vielfach angewendet (zur Darstellung des Grün).

Allgemeine Reactionen der Alkohole.

1) Die Alkohole gehen durch Oxydation in die entsprechenden Aldehyde und Säuren über. Die Oxydation vollzieht sich in der Weise, dass nacheinander ein zweites und dann ein drittes Wasserstoffatom gegen ein Hydroxyl sich austauscht und aus der so gebildeten Verbindung ein Molecül Wasser austritt:

$$CH_3OH + O = CH_2(OH)_2$$
$$CH_2(OH)_2 = \underset{\text{Aldehyd}}{CH_2O} + H_2O,$$

ferner

$$CH_3(OH) + O_2 = CH(OH)_3$$
$$CH(OH)_3 = \underset{\text{Säure}}{CHO(OH)} + H_2O \text{ oder}$$
$$\underset{\text{Aldehyd}}{CH_2O} + O = \underset{\text{Säure}}{CHO(OH)}.$$

2) Alle Alkohole geben mit Phosphorchlorid, Phosphorbromid und Phosphorjodid die einfach chlorirten, bromirten, jodirten Kohlenwasserstoffe und phosphorige Säure. Sie wirken bei dieser Reaction in ähnlicher Weise wie das Wasser, und in der That können sie als Wasser betrachtet werden, in welchem ein H durch einen einwerthigen Kohlenwasserstoffrest vertreten ist; der Methylalkohol als methylirtes Wasser:

$$\underset{\text{Wasser}}{HOH} \quad ; \quad \underset{\text{Methylalkohol}}{CH_3OH}.$$
$$3\,H(OH) + PCl_3 = 3\,HCl + P(OH)_3$$
$$3\,CH_3(OH) + PCl_3 = 3\,CH_3Cl + P(OH)_3.$$

3) Alle Alkohole lösen Kalium oder Natrium unter Wasserstoffentwickelung auf und bilden dann feste Verbindungen, die sehr reactiv sind, d. h. das Metall, K oder Na,

leicht gegen andere einwerthige Elemente oder Gruppen austauschen. Auch in diesem Falle wirken die Alkohole in derselben Weise wie Wasser:

$$HOH + Na = \underset{\text{Natriumhydrat}}{NaOH} + H$$

$$CH_3OH + Na = \underset{\text{Natriummethylat}}{NaOCH_3} + H.$$

4) Die Alkohole bilden mit Säuren unter Austritt von Wasser Verbindungen, welche zusammengesetzte Aether genannt werden. Bei Säuren, welche mehrere durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome besitzen, also mehrbasisch sind, heissen diejenigen Verbindungen, in welchen ein oder mehrere solcher vertretbaren Wasserstoffatome noch vorhanden sind, Aethersäuren:

$$CH_3(OH) + \underset{\text{Salpetersäure}}{(HO)NO_2} = \underset{\text{Salpetersäure-Methyläther}}{CH_3(ONO_2)} + H_2O$$

$$CH_3(OH) + \underset{\text{Schwefelsäure}}{\left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\rangle SO_2} = \underset{\text{Methylschwefelsäure}}{\left.\begin{matrix}CH_3O\\HO\end{matrix}\right\rangle SO_2} = H_2O$$

$$\begin{matrix}CH_3(OH)\\CH_3(OH)\end{matrix} + \left.\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right\rangle SO_2 = \underset{\text{Schwefelsäure-Methyläther}}{\left.\begin{matrix}CH_3O\\CH_3O\end{matrix}\right\rangle SO_2} + H_2O$$

$$CH_3(OH) + \underset{\text{Phosphorsäure}}{\left.\begin{matrix}HO\\HO\\HO\end{matrix}\right\rangle PO} = \underset{\text{Methylphosphorsäure}}{\left.\begin{matrix}CH_3O\\HO\\HO\end{matrix}\right\rangle PO} + H_2O$$

$$\begin{matrix}CH_3(OH)\\CH_3(OH)\end{matrix} + \left.\begin{matrix}HO\\HO\\HO\end{matrix}\right\rangle PO = \underset{\text{Dimethylphosphorsäure}}{\left.\begin{matrix}CH_3O\\CH_3O\\HO\end{matrix}\right\rangle PO} + 2\,H_2O$$

$$\begin{matrix}CH_3(OH)\\CH_3(OH)\\CH_3(OH)\end{matrix} + \left.\begin{matrix}HO\\HO\\HO\end{matrix}\right\rangle PO = \underset{\text{Phosphorsäure-Methyläther}}{\left.\begin{matrix}CH_3O\\CH_3O\\CH_3O\end{matrix}\right\rangle PO} + 3\,H_2O.$$

Mit gasförmiger Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure liefern sie daher die Chloride, Bromide oder Jodide:

$$CH_3(OH) + HCl = CH_3Cl + H_2O.$$

5) Die Alkohole gehen durch Erwärmen mit Schwefelsäure in ihre entsprechenden Aether über:

$$2CH_3(OH) = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!O + H_2O.$$

Mit dem Namèn **Aether** hat man diejenigen Verbindungen belegt, in welchen zwei Kohlenwasserstoffreste durch ein Sauerstoffatom verbunden sind. Man könnte sie mit den Oxyden der Metalle vergleichen, und die Alkohole, aus denen sie entstehen, mit den Hydraten derselben, z. B.

KOH Kaliumhydrat,
CH_3OH Methylhydrat, Methylalkohol,
KOK Kaliumoxyd,
CH_3OCH_3 Methyloxyd, Methyläther.

In derselben Anschauungsweise fortfahrend, könnte man die **zusammengesetzten Aether**, in welchen ein Kohlenwasserstoffrest durch Sauerstoff mit einem Säurerest (gleichgültig ob anorganischem oder organischem) verbunden ist, mit den Salzen der anorganischen Chemie vergleichen, z. B.

$KHSO_4$ Kaliumschwefelsäure, saures Kaliumsulfat,
CH_3HSO_4 Methylschwefelsäure, saures Methylsulfat,
K_2SO_4 Kaliumsulfat,
$(CH_3)_2SO_4$ Methylsulfat, Schwefelsäure-Methyläther.
$KCHO_2$ ameisensaures Kalium,
$CH_3.CHO_2$ ameisensaures Methyl, Ameisensäure-Methyläther.

Es ist also sowohl im Kaliumsulfat das Kalium als auch im Methylsulfat das Methyl **nicht** mit dem **Schwefel**, sondern mit dem **Sauerstoff** der Schwefelsäure in directer Verbindung:

$KO{-}SO_2{-}OH$ saures Kaliumsulfat,
$CH_3O{-}SO_2{-}OH$ Methylschwefelsäure,
$KO{-}SO_2{-}OK$ neutrales Kaliumsulfat,
$CH_3O{-}SO_2{-}OCH_3$ Schwefelsäure-Methyläther.

Folglich wird, da die Kohlenwasserstoffreste immer den vertretbaren Wasserstoff der Säuren austauschen, die zweibasische Schwefelsäure durch den Eintritt eines einwerthigen Restes für ein H derselben **einbasisch** werden, durch den Eintritt **zweier** einwerthiger Reste oder auch eines zweiwerthigen für beide H ihre metallbindende Kraft völlig einbüssen, keine sauren Eigenschaften mehr besitzen.

Der Methylalkohol löst Natrium unter bedeutender Wärmeerzeugung und unter Wasserstoffentwickelung auf, das Natrium ersetzt das H des Hydroxyls:

$$CH_3(OH) + Na = CH_3(ONa) + H.$$

Der resultirende Körper, CH_3ONa, Natriummethylat, ist fest und wird durch Wasser in Natriumhydrat und Methylalkohol zersetzt:

$$CH_3ONa + H_2O = CH_3OH + NaHO.$$

Mit den Chloriden der Alkohole setzt es sich um in die Aether und in Natriumchlorid:

$$CH_3Cl + CH_3ONa = CH_3{}^-O^-CH_3 + NaCl.$$

Der Methylalkohol erwärmt sich mit concentrirter Schwefelsäure sehr stark und es entsteht die Methylschwefelsäure CH_3HSO_4, welche mit Metallen Salze bildet, weil in ihr ein durch Metalle vertretbares H existirt. Unterwirft man das Gemisch der Destillation, so erhält man den Schwefelsäuremethyläther $(CH_3)_2SO_4$. Ist dagegen die Schwefelsäure nicht in grossem Ueberschuss verhanden (wenn 1 Theil CH_4O auf $4H_2SO_4$ genommen worden ist), so entsteht beim Destilliren der Masse der Methyläther $(CH_3)_2O$ oder $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!O$, bei gewöhnlicher Temperatur ein angenehm ätherartig riechendes Gas, das bei -23^0 flüssig wird, leicht entzündlich ist und in Wasser sich leicht löst.

Wie der Methyläther können alle Aether der Alkohole dargestellt werden entweder, indem man den Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, wodurch zwei Molecülen Alkohol ein Molecül Wasser entzogen wird, also eine Anhydrid-Bildung stattfindet:

$$2(CH_3OH) = CH_3{}^-O^-CH_3 + H_2O,$$

oder indem man das Chlorid, Bromid oder Jodid des Kohlenwasserstoffs mit der Natriumverbindung des Alkohols behandelt:

$$CH_3Cl + CH_3ONa = CH_3{}^-O^-CH_3 + NaCl.$$

Nach dieser letzteren Methode können Aether mit verschiedenen Kohlenwasserstoffresten erzeugt werden, sogen. gemischte Aether.

Veränderungen des Methylalkohols.

Werden die Dämpfe des Methylalkohols über eine glühende Platinspirale bei Luftzutritt geleitet, oder wird in dem Methylenjodid CH_2J_2 (nach Ueberführung desselben durch Silberacetat in Methylenacetat:

$$CH_2J_2 + 2\underset{\text{Silberacetat}}{C_2H_3O_2Ag} = \underset{\text{Methylenacetat}}{CH_2(C_2H_3O_2)_2} + 2AgJ$$

und Zersetzung dieses durch Kaliumhydrat:

$$CH_2(C_2H_3O_2)_2 + 2KHO = CH_2O + 2KC_2H_3O_2 + H_2O)$$

die beiden J durch ein O ersetzt, so erhält man den

Methylaldehyd CH_2O. Dieser Aldehyd ist eigentlich bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, bietet aber die eigenthümliche Erscheinung dar, dass sich mehrere Molecüle an einander lagern und so ein complicirtes Molecül bilden, einen Körper, welcher bei gewöhnlicher Temperatur fest ist und Methylmetaldehyd heisst. Wird jedoch dieser Körper in den Gaszustand übergeführt, so zerfällt er wieder in den gasförmigen Aldehyd CH_2O. Solche Verschmelzung mehrerer Molecüle zu einem einzigen nennen wir Polymerisation. Wir werden dieser Erscheinung häufiger begegnen.

Geschieht die Oxydation durch stärker wirkende Mittel, z. B. durch Platinschwarz, durch Braunstein und Schwefelsäure, durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure, so erhält man sogleich das trihydroxylirte Substitutionsproduct:

$$CH_3(OH) + O_2 = CH(OH_3) = \underset{\text{Ameisensäure}}{CHO(OH)} + H_2O.$$

Ameisensäure $CHO(OH)$ oder CH_2O_2 (*Acidum formicum*). Die Ameisensäure kommt in der Natur vor: in den Ameisen, in manchen Fichtennadeln, in den Brennnesseln etc. und ist ein Product der Zersetzung von Zucker, Stärkemehl, Gummi etc. Im thierischen Organismus ist sie im Schweiss, im Blute und im Harn in sehr geringer Menge enthalten. Sie entsteht durch Oxydation des Methylalkohols, durch Zersetzung von Chloroform, Bromoform und Jodoform mittelst Kaliumhydrats in der Form des Kaliumsalzes, ferner aus Cyanwasserstoffsäure, und kann endlich synthetisch aus Kohlenoxyd und Kaliumhydrat dargestellt werden.

Gewöhnlich wird sie dargestellt durch Zersetzung der Oxalsäure bei Gegenwart von Glycerin. Die Oxalsäure zerfällt nämlich hierbei in Kohlensäure und Ameisensäure:

$$\underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} = CO_2 + CH_2O_2.$$

Man erwärmt gleiche Theile bei 100° getrockneter Oxalsäure und Glycerin auf 110°, bis die Gasentwickelung (Kohlensäure) aufgehört hat, setzt Wasser zur öligen Masse und destillirt. Man erhält auf diesem Wege eine verdünnte Säure. Die reine Säure wird durch Zersetzen ihres Bleisalzes durch Schwefelwasserstoffgas dargestellt, wobei Schwefelblei und Ameisensäure sich bilden:

$$(CHO_2)_2Pb + H_2S = 2\,CHO_2H + PbS.$$

Die Ameisensäure ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, von stark saurem Geschmack, die auf der Haut Blasen erzeugt. Sie erstarrt bei 1° zu glänzenden Krystallen, siedet bei 101°, ist in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol löslich und ist als Dampf brennbar. Durch das Bestreben sich höher, d. h. zu Kohlensäure zu oxydiren, entzieht sie leicht reducirbaren Stoffen den Sauerstoff, wirkt also reducirend:

$$CH_2O_2 + O = CO_2 + H_2O.$$

So reducirt sie z. B. Silber- und Quecksilbersalzlösungen. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie in Kohlenoxyd und Wasser zerlegt:

$$CH_2O_2 = CO + H_2O.$$

Der Ameisenspiritus, *Spiritus formicarum*, ist eine Auflösung von Ameisensäure in Spiritus, die man durch Maceration von Ameisen mit 60procentigem Weingeist erhält.

Allgemeines über die organischen Säuren.

Die Ameisensäure kann als Prototypus aller organischen Säuren betrachtet werden. Wenn wir nämlich die Constitution der Ameisensäure uns noch einmal vergegenwärtigen, so finden wir, dass die vier Affinitäten des Kohlenstoffs in folgender Weise gesättigt sind:

eine Affinität durch ein H,
zwei Affinitäten ducrh ein O und
eine Affinität durch die Gruppe OH.

$$\begin{array}{c} \quad\quad H \\ \quad\quad | \\ H{-}O{-}C{=}O. \end{array}$$

Das am Kohlenstoff haftende Atom H kann nun durch jede beliebige einwerthige organische Atomgruppe vertreten werden, diese Gruppe kann in sich noch so sehr complicirt gegliedert sein, wenn sie nur der Anforderung genügt, eine freie Affinität noch zu besitzen. Oder: die in der Ameisensäure mit einem Atom H verbundene Gruppe COOH kann als einwerthige Gruppe ein anderes einwerthiges Element in einer organischen Verbindung vertreten und erzeugt dann eine Säure. Die Gruppe COOH ist Carboxyl genannt worden. Der Wasserstoff der Carboxylgruppe fungirt wie der Wasserstoff anorganischer Säuren, er ist leicht durch Metalle vertretbar, es ist sogenannter basischer Wasserstoff. Da nun die Carboxylgruppe nur ein Atom solchen Wasserstoffs besitzt, so ist sie einbasisch. Alle organischen Körper also, welche eine Carboxylgruppe besitzen, sind einbasische Säuren.

Sind in irgend einem organischen Körper zwei Carboxylgruppen vorhanden, so ist derselbe zweibasisch u. s. f. Die Anzahl der Carboxylgruppen bestimmt die Grösse der Basicität. Zwei einfache Beispiele mögen zur Erläuterung dienen: Ist der am Kohlenstoff haftende Wasserstoff der Ameisensäure durch die Gruppe CH_3, Methyl, vertreten, so entsteht der Körper CH_3–COOH (oder $C_2H_4O_2$) Essigsäure. Die Essigsäure ist einbasisch, denn sie besitzt die Carboxylgruppe nur einmal. Ist dagegen der am Kohlenstoff haftende Wasserstoff der Ameisensäure gleichfalls durch die Carboxylgruppe vertreten, so entsteht der Körper

$$\begin{array}{l}COOH\\ |\\ COOH\end{array}$$ (oder $C_2H_2O_4$) Oxalsäure.

Die Oxalsäure ist zweibasisch, denn sie besitzt die Carboxylgruppe zweimal.

Vergleichen wir die empirische Zusammensetzung der Ameisensäure CH_2O_2 mit der des Methylalkohols CH_4O, so finden wir, dass die Ameisensäure zwei H weniger und ein O mehr besitzt als der Methylalkohol. Alle Säuren besitzen zwei Atome Wasserstoff weniger und ein Atom Sauerstoff mehr als die Alkohole, von welchen sie sich herleiten.

In den Säuren finden alle oben erwähnten Substitutionsgesetze Anwendung.

1) Der Wasserstoff des Carboxyls kann durch Metalle ausgetauscht werden, es entstehen so die Salze z. B. HCOONa.

2) Der Wasserstoff des Carboxyls kann durch Kohlenwasserstoffreste ausgetauscht werden, es entstehen so die zusammengesetzten Aether:

$$HCOO(CH_3) \text{ Ameisensäuremethyläther.}$$

3) Der Wasserstoff des Carboxyls kann auch durch den Säurerest selbst vertreten werden, wenn unter Säurerest die Säure minus OH verstanden wird, z. B. der Ameisensäurerest HCO:

$$HCO(OH) + HCO(OH) = HCO.O.HCO + H_2O.$$

Die so entstehenden Körper heissen Anhydride, die in analoger Weise constituirt sind, wie die anorganischen Säureanhydride:

$$\underset{\text{Salpeters.}}{NO_2(OH) + NO_2(OH)} = \underset{\text{Salpetersäureanhydrid}}{NO_2{}^-O^-NO_2} + H_2O$$

$$\underset{\text{Ameisens.}}{CHO(OH) + CHO(OH)} = \underset{\text{Ameisensäureanhydrid}}{CHO^-O^-CHO} + H_2O.$$

Da das Anhydrid der Ameisensäure noch nicht bekannt ist, werden wir diese Körperklasse bei der nächsten Säure, der Essigsäure, näher kennen lernen.

4) Das Hydroxyl des Carboxyls kann durch Cl vertreten werden.

Von der Ameisensäure selbst hat dieser Körper, dem die Formel HCOCl zukommen würde, noch nicht dargestellt werden können, weil er sich stets in CO und HCl zerlegte, doch ist diese Reaction für fast alle anderen organischen Säuren ausgeführt worden.

Die so entstehenden Körper heissen Säurechloride. In ihnen kann das Chlor ausserordentlich leicht durch andere einwerthige Elemente oder Atomgruppen ausgetauscht werden. Schon durch Wasser werden sie zersetzt, indem das Hydroxyl an die Stelle des Chlors tritt:

$$\underset{\text{Essigsäurechlorid}}{CH_3{}^-COCl} + H_2O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3{}^-COOH} + HCl$$

Ammoniak bewirkt die Ersetzung des Cl durch NH_2:

$$CH_3{}^-COCl + NH_3 = CH_3{}^-CO(NH_2) + HCl.$$

5) Das Hydroxyl des Carboxyls kann durch die Gruppe NH_2 vertreten werden: $HCONH_2$ (Formamid).

6) Bei der Destillation eines organischen Salzes mit überschüssigem Alkali wird die ganze Carboxylgruppe abgespalten und durch H wieder ersetzt:

$$\underset{\text{ameisensaures Natrium}}{HCOONa} + NaHO = HH + \underset{\text{Natriumcarbonat}}{Na_2CO_3}$$

$$\underset{\text{essigsaures Natrium}}{CH_3{-}COONa} + NaHO = \underset{\text{Grubengas}}{CH_4} + Na_2CO_3$$

7) Bei der Destillation eines organischen Salzes für sich wird ebenfalls, indem zwei Molecüle auf einander wirken, kohlensaures Salz gebildet, während zugleich die beiden Säurereste sich aneinander lagern. (Wir werden diese Reaction später genauer kennen lernen; bei der Ameisensäure entsteht der Methylaldehyd:

$$\underset{\text{ameisensaures Natrium}}{HCOONa + HCOONa} = Na_2CO_3 + \underset{\text{Methylaldehyd}}{CH_2O}).$$

Verschiedene andere Austauschungen werden wir später noch kennen lernen.

Als Salze der Ameisensäure erwähnen wir das Natriumsalz HCO_2Na oder $CHNaO_2$, das Ammoniumsalz $HCO_2(NH_4)$ oder $CH(NH_4)O_2$, welches beim raschen Erhitzen in Cyanwasserstoffsäure (s. später) und Wasser zerfällt:

$$(CH(NH_4)O_2 = CHN + 2H_2O)$$

und das Bleisalz $(HCO_2)_2Pb$, aus welchem die wasserfreie Ameisensäure dargestellt wird.

Das letzte Hydroxylsubstitutionsproduct des Grubengases, in welches die Ameisensäure überzugehen so sehr das Bestreben hat, ist $C(OH)_4$. Aus diesem werden, wenn es in freiem Zustande auftritt, $2H_2O$ ausgestossen, so dass die Verbindung CO_2 entsteht. ($CH_4O_4 - 2H_2O = CO_2$.) Tritt es dagegen nicht im freien Zustande auf, sondern ist wenigstens ein H durch ein Metall oder einen Kohlenwasserstoffrest vertreten, so wird nur ein Molecül Wasser abgespalten und es entsteht die Verbindung $CO(OH)_2$ oder CH_2O_3.

Kohlensäure CO_2. Sie ist bereits eben so wie ihre Verbindungen mit den Metallen, ihre Salze, aus der anorganischen Chemie her bekannt (S. 157).

Substitutionsproducte der Kohlensäure. Beide OH der hypothetischen Kohlensäure $CO(OH)_2$ sind durch Cl ersetzt:

Chlorkohlenoxyd, Phosgen $COCl_2$. Entsteht durch Vereinigung von Chlor und Kohlenoxyd im Sonnenlicht. Farbloses, unangenehm riechendes Gas, das in einer Kältemischung sich zu einer bei $+8^0$ siedenden Flüssigkeit verdichtet. Mit Wasser zerlegt es sich zu Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure:

$$COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2HCl.$$

Mit Alkoholen zusammengebracht, tauscht es ein Cl gegen den Alkoholrest aus und bildet sogenannte Chlorkohlensäureäther:

$$\underset{\text{Methylalkohol}}{CH_3OH} + COCl_2 = \underset{\text{Methylchlorkohlensäureäther}}{CH_3{-}O{-}COCl} + HCl.$$

Sulfosubstitutionsproducte des Grubengases.

Den meisten Sauerstoffabkömmlingen des Grubengases entsprechen Schwefelabkömmlinge, in denen also statt des Sauerstoffs Schwefel enthalten ist.

Methylmercaptan $CH_3(SH)$, entsprechend dem Methylalkohol $CH_3(OH)$. Farblose, höchst unangenehm riechende, bei 21^0 siedende Flüssigkeit. Die Mercaptane geben mit Quecksilberoxyd (Mercurioxyd) eine weisse krystallinische Verbindung und leiten daher ihren Namen ab.

Schwefelmethyl $(CH_3)_2S$, entsprechend dem Methyläther $(CH_3)_2O$. Unangenehm riechende Flüssigkeit, bei 41^0 siedend.

Methylsulfaldehyd CH_2S entsprechend dem Methylaldehyd CH_2O. Polymerisirt sich zu drei Molecülen, seine Formel ist also eigentlich $C_3H_6S_3$.

Schwefelkohlenstoff, *Carboneum sulfuratum, Alcohol sulfuris,* CS_2, entsprechend der Kohlensäure CO_2. Er entsteht, wenn Schwefeldampf über glühende Kohlen geleitet wird. Farblose, stark lichtbrechende, bei 46^0 siedende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch und scharfem Geschmack. Er

besitzt das spec. Gew. 1.27, ist leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme zu Kohlensäure und Schwefligsäureanhydrid:

$$CS_2 + 3\,O_2 = CO_2 + 2\,SO_2.$$

Er ist unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen. Er löst Brom, Jod, Schwefel, Phosphor, Fette etc.

Der Schwefelkohlenstoff findet in der Medicin und in den Gewerben Anwendung.

Durch nascirenden Wasserstoff wird er in den Methylsulfaldehyd CH_2S übergeführt: $CS_2 + 2H_2 = CH_2S + H_2S$.

Zwischen dem Schwefelkohlenstoff und der Kohlensäure in der Mitte steht die Verbindung COS Kohlenoxysulfid, ein farbloses Gas, welches durch Einwirkung starker concentrirter Säuren (Schwefelsäure, Essigsäure) auf Sulfocyankalium entsteht, leicht brennbar ist und durch Wasser allmählig, schnell durch Basen zu Kohlensäure und Schwefelwasserstoff zersetzt wird:

$$COS + H_2O = CO_2 + H_2S.$$

Wie von der Kohlensäure sich eine Menge von Salzen (Carbonate) und anderen Abkömmlingen herleiten, so auch von dem Schwefelkohlenstoff. Die Kohlensäure, die in freiem Zusande stets als Anhydrid auftritt, kann ihren Derivaten gegenüber betrachtet werden als $CO(OH)_2$. Ebenso muss der Schwefelkohlenstoff in freiem Zustande als Anhydrid angesehen werden, und es leiten sich von ihm zwei Reihen von Verbindungen her, je nachdem der Grundtypus $CS\langle{}^{SH}_{SH}$ oder $CS\langle{}^{SH}_{OH}$ ist. Eine dritte Reihe endlich, welche den Kohlensäurederivaten noch näher steht als die zweite, ist $CO\langle{}^{SH}_{OH}$, so dass wir also haben:

$CS\langle{}^{SH}_{SH}$ Trisulfocarbonsäurereihe,

$CS\langle{}^{SH}_{OH}$ Disulfocarbonsäurereihe,

$CO\langle{}^{SH}_{OH}$ Monosulfocarbonsäurereihe.

Den beiden letzten Reihen entsprechen noch zwei mit ihnen isomere:

$CO<\begin{matrix}SH\\SH\end{matrix}$ Isodisulfocarbonsäurereihe und

$CS<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ Isomonosulfocarbonsäurereihe.

Es sind hauptsächlich die Salze und Aether dieser Reihen bekannt, z. B. $CS<\begin{matrix}SCH_3\\SCH_3\end{matrix}$, Trisulfocarbonsäuremethyläther etc.

Von den freien Säuren sind bekannt: die Sulfokohlensäure $H_2CS_3 = CS<\begin{matrix}SH\\SH\end{matrix}$, ein rothbraunes, unbeständiges Oel, und das sog. Schwefelkohlenstoffhydrat $H_2CS_2O = CS<\begin{matrix}SH\\OH\end{matrix}$, ein nur in sehr niederer Temperatur bestehender fester Körper.

Chlorschwefelkohlenstoff, (Sulfocarbonylchlorid), $CSCl_2$, entsprechend dem Phosgen $COCl_2$, wird erhalten durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff.

Schliesslich muss noch eine Reihe schwefelhaltiger Derivate erwähnt werden, die gleiche Zusammensetzung mit den primären Aethern der schwefligen Säure besitzen und sich von diesen dadurch unterscheiden, dass in ihnen der Schwefel mit dem Kohlenstoff direct verbunden ist, während bei jenen die Bindung durch den Sauerstoff vermittelt wird. Sie heissen Sulfosäuren und bilden krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Salze:

Methylschweflige Säure $CH_3{}^-O^-SO.OH$
Methylsulfosäure $CH_3{}^-SO_2.OH$.

Demnach ist in ihnen das Hydroxyl der Schwefelsäure durch einen Kohlenwasserstoffrest vertreten.

Ihre Darstellung geschieht durch Digeriren der Jodide, Bromide oder Chloride der Kohlenwasserstoffe mit neutralem schwefligsaurem Ammonium:

$$CH_3J + (NH_4)_2SO_3 = CH_3SO_3NH_4 + NH_4J.$$

Von der Methylsulfosäure CH_3SO_3H sind nur die Salze bekannt, ebenso von der Methyldisulfosäure $CH_2(SO_3H)_2$.

Wir werden das Wesen der Sulfosäuren bei den sog. aromatischen Körpern, wo sie von weit höherer Wichtigkeit sind, eingehender besprechen.

Nitrogensubstitutionsproducte des Grubengases.

Neben den sauerstoffhaltigen Derivaten der Kohlenwasserstoffe sind die stickstoffhaltigen von hervorragendster Bedeutung, übertreffen sogar jene an Mannigfaltigkeit. Der Stickstoff als dreiwerthiges Element kann drei Wasserstoffatome in einem oder mehreren Kohlenwasserstoffen vertreten, er kann seinerseits mit H verbunden (als $NH^{=}$) zwei Wasserstoffatome in einem oder in zwei Kohlenwasserstoffen ersetzen, endlich kann er mit zwei H verbunden (als NH_2^{-}) ein Wasserstoffatom in einem Kohlenwasserstoffe austauschen.

Es versteht sich von selbst, dass in diesen Kohlenwasserstoffen schon andere Substitutionen z. B. von Hydroxylen, für H stattgefunden haben können. Beispiele hierfür sind:

1) Substitution von N für 3 H in einem Kohlenwasserstoffe:

a) $CH\equiv N$; b) $C(OH)\equiv N$;

2) Substitution von NH für 2 H:

a) $CH_2{=}NH$; b) $CO{=}NH$;

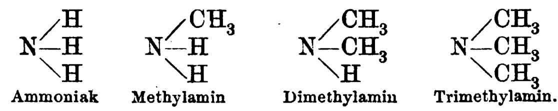
3) Substitution von NH_2 für H:

b) $CH_3{-}NH_2$; b) $CHO{-}NH_2$.

Noch übersichtlicher wird diese Klasse von Körpern, wenn wir sie von einem anderen Gesichtspunkte aus betrachten, sie nämlich vom Ammoniak ableiten.

Im Ammoniak NH_3 können die drei H nach einander ausgetauscht werden:

1) Durch einwerthige Kohlenwasserstoffreste, z. B.:



Diese Körper heissen Amine, oder Aminbasen, sie gleichen vollständig dem Ammoniak selbst, besitzen basischen Charakter, vereinigen sich wie jenes direct mit

Säuren, z. B. NH_3HCl (Ammoniumchlorid); $NH_2(CH_3).HCl$ (Methylammoniumchlorid); $NH(CH_3)_2HCl$ (Dimethylammoniumchlorid); $N(CH_3)_3HCl$ (Trimethylammoniumchlorid). Ja es kann sogar in diesen Salzen das H der Säure noch durch Kohlenwasserstoffreste ausgetauscht werden und Verbindungen wie $N(CH_3)_4Cl$ (Tetramethylammoniumchlorid) entstehen. In den letzten Verbindungen kann für das Chlor (ebenso verhalten sich Brom und Jod) das Hydroxyl eintreten und Körper von der Formel $N(CH_3)_4OH$ (Tetramethylammoniumhydrat) bilden.

Das in Wasser gelöste Ammoniak verlangt ja auch die Formel $NH_4(OH)$, Ammoniumhydrat, nur kann eine solche Verbindung nicht isolirt werden, weil sie sofort wieder in Wasser und Ammoniak zerfällt $NH_4(OH) = NH_3 + H_2O$. Wenn dagegen die vier H des Ammoniumhydrats durch Kohlenwasserstoffreste (Methyl) ersetzt sind, dann ist die Verbindung beständiger und lässt sich isoliren.

2) Der Wasserstoff des Ammoniaks kann nach einander durch einwerthige Säurereste ersetzt werden: Die Ameisensäure $CHO(OH)$ z. B. tauscht ihr Hydroxyl gegen NH_2 aus:

$$N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} \quad a)\ N\begin{cases}CHO\\H\\H\end{cases} \quad b)\ N\begin{cases}CHO\\CHO\\H\end{cases} \quad c)\ N\begin{cases}CHO\\CHO\\CHO\end{cases}$$

Ammoniak. Formamid. Diformamid. Triformamid.

Diese Körper heissen Amide. Die beiden letzteren sind von der Ameisensäure noch nicht dargestellt worden, jedoch werden wir ihnen später bei der Essigsäure begegnen. Das erste Amid besitzt noch schwach basischen Charakter, durch den Eintritt des Säurerestes ist die Säure-anziehende Kraft des Ammoniaks fast neutralisirt.

Amine sind demnach substituirte Ammoniake, in welchen Wasserstoff durch Kohlenwasserstoffreste, oder (wenn wir uns Hydroxyl durch die Amidogruppe ersetzt denken) durch Alkoholreste ausgetauscht ist, Amide sind substituirte Ammoniake, in welchen Wasserstoff durch Säurereste vertreten ist:

$CH_3(OH)$ Methylalkohol	CH_3NH_2 Methylamin
$CHO(OH)$ Ameisensäure	$CHONH_2$ Formamid.

Enthält der mit NH_2 verbundene organische Rest noch ein Carboxyl $COOH$, was z. B. der Fall ist, wenn in Dicarboxylsäuren nur ein Carboxyl sein OH gegen NH_2 austauscht, so entstehen Verbindungen von schwach saurem Charakter,

der Eintritt des NH_2 vermag nicht die sauren Eigenschaften der Verbindung vollständig aufzuheben. Solche Verbindungen heissen Aminsäuren: z. B. die Verbindung

$$\begin{array}{l} CO(OH) \\ | \\ CO(OH) \end{array} \text{ (Oxalsäure, s. S. 29 und später)}$$

vermag ein oder beide OH gegen NH_2 auszutauschen, im ersten Falle entsteht eine Aminsäure: $\begin{array}{l} CO(NH_2) \\ | \\ CO(OH) \end{array}$, im anderen Falle ein Amid: $\begin{array}{l} CO(NH_2) \\ | \\ CO(NH_2) \end{array}$. Aber schon die hypothetische Kohlensäure $CO\langle\begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix}$ bildet solche zwei Verbindungen, von denen die eine $CO\langle\begin{smallmatrix} NH_2 \\ OH \end{smallmatrix}$ Carbaminsäure, die andere $CO\langle\begin{smallmatrix} NH_2 \\ NH_2 \end{smallmatrix}$ Carbamid heisst.

3) Zwei Wasserstoffe des Ammoniaks können durch einen zweiwerthigen Rest vertreten werden, z. B.:

a) $NH{=}CH_2$ Methylenimid (nicht bekannt) b) $NH{=}CO$ Carbimid.

Diese Klasse von Körpern heisst Imide; von der ersteren Gattung, d. h. solchen, in denen die Gruppe NH (Imidgruppe) mit einem nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Kohlenwasserstoffrest verbunden ist, sind sehr wenige Verbindungen bekannt, von der zweiten Gattung dagegen mehrere.

Die Gruppe NH verbindet alsdann meistens zwei Carboxylreste, z. B. aus der Verbindung $\begin{array}{l} CH_2{-}COOH \\ | \\ CH_2{-}COOH \end{array}$ (Bernsteinsäure) leitet sich ab $\begin{array}{l} CH_2{-}CO \\ | \\ CH_2{-}CO \end{array}\rangle NH$ (Succinimid). Die Imide können alsdann betrachtet werden als aus den Amiden durch Austritt eines NH_3 entstanden:

$$\underset{\text{Carbamid}}{CO\langle\begin{smallmatrix} NH_2 \\ NH_2 \end{smallmatrix}} = \underset{\text{Carbimid}}{CO{=}NH} + NH_3$$

$$\underset{\text{Succinamid}}{\begin{array}{l} CH_2{-}CO{-}NH_2 \\ | \\ CH_2{-}CO{-}NH_2 \end{array}} = \underset{\text{Succinimid}}{\begin{array}{l} CH_2{-}CO \\ | \\ CH_2{-}CO \end{array}\rangle NH} + NH_3.$$

Sie können aber auch aus den Aminsäuren entstanden gedacht werden durch Austritt eines H_2O:

$$CO\langle^{NH_2}_{OH} = CO{=}NH + H_2O$$

Carbaminsäure — Carbimid

$$\begin{matrix} CH_2{-}CO{-}NH_2 \\ | \\ CH_2{-}CO{-}OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2{-}CO \\ | \\ CH_2{-}CO \end{matrix}\rangle NH + H_2O.$$

Succinaminsäure — Succinimid

4) Endlich können alle drei Wasserstoffatome des Ammoniaks ersetzt sein durch einen dreiwerthigen Kohlenwasserstoffrest:

$N{\equiv}CH$ Blausäure (Formonitril) — $N{\equiv}C(OH)$. Isocyansäure (Carbonitril)

Diese Klasse von Körpern heisst Nitrile. Die sie charakterisirenden Eigenschaften werden wir später kennen lernen.

Ausser diesen Stickstoff-haltigen Abkömmlingen der Kohlenstoffverbindungen, in denen der Stickstoff mit dem Kohlenstoff in directer Bindung sich befindet, haben wir schon oben die zusammengesetzten Aether, welche die Salpetersäure (und natürlich auch die salpetrige Säure) mit den Alkoholresten bildet, kurz erwähnt. In ihnen ist die Bindung des Stickstoffs an Kohlenstoff durch Sauerstoff vermittelt. Es giebt aber noch eine Klasse hierher gehörender Körper, die von der Salpetersäure sich ableitend gleiche Zusammensetzung mit den Salpetrigsäure-Aethern besitzen, dagegen den Stickstoff direct mit Kohlenstoff verbunden enthalten.

Wie zur Bildung der Sulfosäuren in der Schwefelsäure ein Hydroxyl durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt wird, so kann in der Salpetersäure das Hydroxyl ebenfalls ausgetauscht werden: z. B. $(HO)NO_2 — CH_3.NO_2$. Diese Stoffe heissen Nitroverbindungen. Ihre Isomerie mit den Salpetrigsäure-Aethern tritt aus folgenden Formeln hervor:

$CH_3{-}O{-}NO$ Salpetrigsäure-Methyläther (von HO.NO abgeleitet)

$CH_3{-}NO_2$ Nitromethan (von $HO.NO_2$ abgeleitet).

Alle Nitroverbindungen besitzen die charakteristische Eigenschaft, dass sie durch Reductionsmittel (z. B. nascirenden Wasserstoff) in Amidoverbindungen übergeführt werden können:

$$\underset{\text{Nitromethan}}{CH_3NO_2} + 3\,H_2 = \underset{\text{Methylamin}}{CH_3NH_2} + 2\,H_2O,$$

während die mit ihnen isomeren Salpetrigsäure-Aether zu Ammoniak und dem Alkohol reducirt werden:

$$CH_3{-}O{-}NO + 3\,H_2 = CH_3OH + NH_3 + H_2O.$$

Wir werden auch über die Nitroverbindungen bei den sog. aromatischen Stoffen ausführlicher sprechen müssen.

Amine.

Die Aminbasen werden eingetheilt in:

a) primäre Aminbasen, wenn ein Wasserstoff des Ammoniaks durch einen Kohlenwasserstoffrest vertreten ist;

b) secundäre Aminbasen, wenn zwei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Kohlenwasserstoffreste vertreten sind;

c) tertiäre Aminbasen, wenn alle drei H des NH_3 durch Kohlenwasserstoffreste ausgetauscht sind.

Die primären Aminbasen gleichen vollständig dem Ammoniak, besitzen fast denselben Geruch, sind starke Basen, und ihr salzsaures Salz bildet mit Platinchlorid ein in Wasser schwerlösliches Doppelsalz, z. B. $(CH_3NH_2HCl)_2PtCl_4$.

Die secundären Aminbasen sind dem Ammoniak noch nahe verwandt, sie sind weniger flüchtig als die primären, sind ebenfalls starke Basen, doch ist ihr Platinchloriddoppelsalz nicht so schwer löslich.

Die tertiären Aminbasen weichen noch mehr in ihren chemischen Eigenschaften vom Ammoniak ab, ihr Platinchloriddoppelsalz ist leicht löslich, ihr Siedepunkt liegt noch höher als der der secundären Amine. Aber alle drei Klassen von Aminen vereinigen sich mit Säuren direct wie das Ammoniak, z. B. mit HCl, HBr, HJ, HNO_3, H_2SO_4:

$NH_3 . HCl$;	$CH_3(NH_2) . HBr$; Methylammoniumbromid	$(CH_3)_2NH . HJ$ Dimethylammoniumjodid
$(CH_3)_3N . HNO_3$; Trimethylammoniumnitrat	$CH_3(NH_2) . H_2SO_4$; Saures Methylammoniumsulfat	$[(CH_3)_2NH]_2 . H_2SO_4$ Neutrales Dimethylammoniumsulfat

u. s. f. Aus diesen Salzen wird durch Kalilauge das betreffende Amin in Freiheit gesetzt:

$$CH_3(NH_2).HBr + KHO = CH_3(NH_2) + KBr + H_2O$$
$$(CH_3)_2NH.HJ + KHO = (CH_3)_2NH + KJ + H_2O$$
$$(CH_3)_3N.HNO_3 + KHO = (CH_3)_3N + KNO_3 + H_2O.$$

Ist dagegen auch das vierte vertretbare Wasserstoffatom in den Ammoniaksalzen durch Kohlenwasserstoffreste vertreten, so erhält man die substituirten Ammoniumverbindungen, z. B. $(CH_3)_4NBr$ Tetramethylammoniumbromid. Aus dieser salzartigen Verbindung lässt sich nicht mehr durch Kalilauge die Base in Freiheit setzen. Jedoch erhält man beim Behandeln derselben mit Silberoxyd eine Base $(CH_3)_4NOH$, Tetramethylammoniumhydrat, welche die Eigenschaften des Ammoniaks nicht mehr zeigt, sondern ihrem ganzen Verhalten nach dem Kaliumhydrat an die Seite gesetzt werden muss. Sie besitzt in hohem Grade basische Eigenschaften und bildet mit Säuren durch Austausch Salze:

$$KOH + HNO_3 = KNO_3 + H_2O$$
$$(CH_3)_4NOH + HNO_3 = (CH_3)_4N.NO_3 + H_2O.$$

Wir gehen nun zur Einzelbeschreibung der Amine über:

Methylamin $CH_3.NH_2$ oder CH_5N. Das Methylamin ist ein Gas, welches sich einige Grade unter 0 zu einer Flüssigkeit condensirt. Es hat einen stark ammoniakalischen Geruch, bläut rothes Lakmuspapier, ist in Wasser sehr löslich, bildet mit Chlorwasserstoffsäure weisse Nebel, verbindet sich mit Säuren zu krystallisirenden Salzen und giebt ein gelbes schwer lösliches Platindoppelsalz $(CH_5N.HCl)_2.PtCl_4$. Es ist entzündlich und brennt mit gelber Flamme.

Dimethylamin $(CH_3)_2NH$ oder C_2H_7N. Farblose, ammoniakalisch riechende Flüssigkeit.

Trimethylamin $(CH_3)_3N$ oder C_3H_9N. Kommt in der Natur vielfach vor (in vielen Pflanzen wie im *Chenopodium vulvaria*, in den Blüthen des Birnbaums, des Weissdorns etc. und als Zersetzungsproduct verschiedener Thier- und Pflanzenstoffe, namentlich in der Häringslake). Siedet bei 9^0. Bildet mit Säuren Salze.

Tetramethylammoniumjodid $(CH_3)_4NJ$. Weisse in Alkohol sehr schwer lösliche Krystalle. Mit feuchtem

Silberoxyd digerirt, entsteht daraus Tetramethylammoniumhydrat $(CH_3)_4NOH$. Weisse zerfliessliche Krystallmasse mit stark basischen Eigenschaften, welche gut krystallisirende Salze bildet.

Bildungsweisen der Amine.

Die primären Amine entstehen durch Kochen der Cyansäureäther mit Kalilauge:

$$CON . CH_3 + 2 KHO = K_2CO_3 + CH_3 . NH_2$$

Cyansäuremethyläther Methylamin.

Sie entstehen ferner in der Form ihrer Halogensalze durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf die Chloride, Bromide und Jodide der Kohlenwasserstoffe:

$$CH_3J + NH_3 = CH_3(NH_2)HJ.$$

Die secundären Amine entstehen durch Einwirkung der Jodide (natürlich auch Chloride und Bromide) der Kohlenwasserstoffe auf die primären Amine:

$$CH_3J + CH_3(NH_2) = (CH_3)_2NH . HJ.$$

Die tertiären Amine entstehen durch Einwirkung der Jodide etc. auf die secundären Amine:

$$CH_3J + (CH_3)_2NH = (CH_3)_3N . HJ.$$

Endlich entstehen die Halogensalze der substituirten Ammoniumbasen durch weitere Einwirkung der Jodide etc. auf die tertiären Amine:

$$CH_3J + (CH_3)_3N = (CH_3)_4NJ.$$

Auf diesem Wege ist es also möglich, von dem primären Amin ausgehend bis zum völlig substituirten Ammonium hinaufzusteigen.

Bei der Einwirkung des Ammoniaks auf die Chloride, Bromide und Jodide der Kohlenwasserstoffe entstehen nicht allein die primären Amine, sondern es erstreckt sich die Reaction bis zu den vierfach substituirten Ammoniumverbindungen. Diese Thatsache findet ihre Erklärung darin, dass gleichzeitig verschiedene Reactionen neben einander verlaufen:

Dass 1) ein Molecül Chlorid, Bromid oder Jodid (wir wählen wieder das Jodid) mit einem Molecül Ammoniak in Wechselwirkung tritt: dann entsteht das Salz der primären Aminbase:

$$CH_3J + NH_3 = CH_3(NH_2) . HJ.$$

Dass 2) zwei Molecüle Jodid mit zwei Molecülen Ammoniak in Wechselwirkung treten: dann entsteht neben Ammoniumsalz das secundäre Aminsalz:

$$2 CH_3J + 2 NH_3 = (CH_3)_2NH . HJ + NH_4J.$$

Dass 3) drei Molecüle Jodid mit drei Molecülen Ammoniak in Wechselwirkung treten, dann entsteht neben Ammoniumsalz das tertiäre Aminsalz:

$$3 CH_3J + 3 NH_3 = (CH_3)_3N . HJ + 2 NH_4J.$$

Dass 4) vier Molecüle Jodid mit vier Molecülen Ammoniak in Wechselwirkung treten, dann entsteht neben Ammoniumsalz das vierfach substituirte Ammoniumsalz:

$$4CH_3J + 4NH_3 = (CH_3)_4NJ + 3NH_4J.$$

Amide und Aminsäuren.

Wenn das Hydroxyl einer einbasischen organischen Säure durch die Gruppe NH_2, die Amidogruppe, ersetzt ist, dann entsteht ein Amid.

Die Ameisensäure CHOOH liefert das Formamid $CHO(NH_2)$. Das Formamid bildet sich beim Erwärmen von Ameisensäureäther mit gasförmigem Ammoniak:

$$\underset{\text{Ameisensäureäther}}{CHOOC_2H_5} + NH_3 = \underset{\text{Formamid}}{CHO(NH_2)} + \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_5OH}.$$

Es ist eine farblose, in Wasser leicht lösliche, bei 194⁰ siedende Flüssigkeit, welche sowohl durch Säuren wie durch Basen in Ameisensäure und Ammoniak verwandelt wird:

$$CHO(NH_2) + H_2O = CHOOH + NH_3.$$

Mit Phosphorsäureanhydrid destillirt liefert es unter Wasserabspaltung das Nitril (Blausäure):

$$CHONH_2 = CHN + H_2O.$$

Die hypothetische Kohlensäure ist zweibasisch $CO\langle{}^{OH}_{OH}$, sie liefert demnach eine Aminsäure und ein Amid.

Carbaminsäure $CO\langle{}^{OH}_{NH_2}$. Die Carbaminsäure ist in freiem Zustande nicht bekannt, sondern nur in den Verbindungen, in welchen das H des Hydroxyls gegen Metalle oder Kohlenwasserstoffreste ausgetauscht ist, also in der Form von Salzen und Aethern. Das Ammoniumsalz entsteht, wenn trockene Kohlensäure und trockenes Ammoniakgas zusammenkommen:

$$CO_2 + 2NH_3 = CO(ONH_4)(NH_2).$$

Durch Wasser wird es zu Ammoniumcarbonat zersetzt:

$$CO(ONH_4)(NH_2) + H_2O = (NH_4)_2CO_3.$$

Die Aether der Carbaminsäure heissen Urethane, z. B. Methylurethan $CO\langle{}^{NH_2}_{OCH_3}$, welches durch Einleiten von Chlorcyan in Methylalkohol zu erhalten ist.

Carbamid, Harnstoff $CO\langle{}^{NH_2}_{NH_2} = CH_4N_2O$.

Der Harnstoff kommt im Harn aller Säugethiere, besonders dem der Fleischfresser vor, findet sich jedoch ausserdem im Blut, in der Leber, der Galle, der Lymphe, und bei pathologischen Zuständen in allen thierischen Flüssigkeiten. Er entsteht aus Phosgen und Ammoniak ($COCl_2 + 2\,NH_3 = CO(NH_2)_2 + 2\,HCl$) und aus cyansaurem Ammonium:

$$\underset{\text{Cyansaures Ammonium.}}{CON(NH_4)} = \underset{\text{Harnstoff.}}{CO(NH_2)_2}.$$

In letzterem Falle findet also nur eine Umlagerung der Atome statt. Ferner entsteht er aus Harnsäure, Kreatin und Urethan.

Er wird gewöhnlich entweder aus Menschenharn dargestellt, der zum dünnen Syrup verdampft und dann mit Salpetersäure versetzt wird, wodurch eine ziemlich schwer lösliche Verbindung des Harnstoffs mit der Salpetersäure als Niederschlag entsteht, oder aus Kaliumcyanat, durch Kochen desselben mit Ammoniumsulfat. In letzterem Falle entsteht zuerst Kaliumsulfat und Ammoniumcyanat, das sich zu Harnstoff umlagert.

Der Harnstoff krystallisirt in vierseitigen, rhombischen, gestreiften Prismen, die bei 120^0 schmelzen und bei höherer Temperatur sich zersetzen. Er ist geruchlos und von bitterem und kühlendem, dem Salpeter ähnlichen Geschmack. Er löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa dem gleichen Gewicht Wassers unter bedeutender Temperaturerniedrigung auf, dagegen bei 100^0 in allen Verhältnissen, ist auch in Alkohol leicht löslich, aber fast unlöslich in Aether.

Seine Lösung reagirt nicht auf Lakmus, er verbindet sich jedoch sowohl mit Säuren als mit Basen, als auch mit Salzen:

mit HCl : CON_2H_4, HCl chlorwasserstoffsaure Verbindung,
mit HNO_3 : CON_2H_4, HNO_3 salpetersaure Verbindung des Harnstoffs, schwer löslich in Wasser und in Salpetersäure, daher geeignet zur Abscheidung des Harnstoffs aus seinen Lösungen,
mit HgO : CON_2H_4, HgO,
mit Natriumsalzen, z. B. mit NaCl:

$$CON_2H_4 \,.\, NaCl + H_2O,$$

ferner mit vielen anderen Salzen, von denen die Verbindungen mit Quecksilberchlorid und Quecksilbernitrat hervorgehoben werden müssen.

Zersetzungen des Harnstoffs. 1) Beim Erhitzen auf 150^0—170^0 zersetzt sich der Harnstoff unter Ammoniakentwickelung zu Biuret $C_2H_5N_3O_2$:

$$2\,CH_4N_2O = C_2H_5N_3O_2 + NH_3.$$

Das Biuret $\begin{matrix} CO\langle^{NH_2}_{} \\ \quad NH \\ CO\langle_{NH_2} \end{matrix}$ bildet farblose, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

2) Durch Chlor wird der Harnstoff in Cyanursäure (s. später), Salmiak, Salzsäure und Stickstoff zerlegt:

$$3\,CH_4N_2O + 6\,Cl = \underset{\text{Cyanursäure}}{C_3H_3N_3O_3} + NH_4Cl + 5\,HCl + N_2.$$

Bei Gegenwart von Wasser wird er jedoch durch Chlor zu Kohlensäure, Salzsäure und Stickstoff oxydirt:

$$CH_4N_2O + 6\,Cl + H_2O = CO_2 + 6\,HCl + N_2.$$

3) Der Harnstoff zerfällt beim Eindampfen mit Silbernitratlösung, oder beim Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid, oder beim Erhitzen für sich in Ammoniak und Cyansäure:

$$CON_2H_4 = CONH + NH_3.$$

4) Beim Erhitzen mit Wasser unter höherem Druck wird der Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt:

$$CON_2H_4 + H_2O = CO_2 + 2\,NH_3.$$

Dieselbe Zersetzung erleidet der Harnstoff schnell und schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn in Fäulniss übergehende Stoffe, wie z. B. im Harn, zugegen sind.

5) Durch Salpetrigsäure-Anhydrid zerfällt der Harnstoff in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff:

$$CON_2H_4 + N_2O_3 = CO_2 + 2\,H_2O + 2\,N_2.$$

Die quantitative Bestimmung des Harnstoffs geschieht mit salpetersaurem Quecksilberoxyd (Mercurinitrat).

Es entsteht eine weisse, unlösliche Verbindung von der Zusammensetzung $CH_4N_2O + Hg(NO_3)_2 + 3\,HgO$.

Im Harnstoff können die Wasserstoffatome wiederum durch einwerthige Atomgruppen vertreten werden, doch sind bis jetzt nur solche Verbindungen bekannt, in denen ein oder zwei H vertreten sind. Man kennt:

$CO\langle^{NH_2}_{NH(CH_3)}$ Methylharnstoff,

$CO\langle^{NH(CH_3)}_{NH(CH_3)}$ Dimethylharnstoff,

$CO\langle^{NH(C_2H_5)}_{NH_2}$ Aethylharnstoff,

$CO\langle^{NH(C_2H_5)}_{NH(C_2H_5)}$ Diäthylharnstoff,

$CO\langle^{NH(C_2H_3O)}_{NH_2}$ Acetylharnstoff u. s. f.

Vom Harnstoff leiten sich ferner folgende Verbindungen ab:

Allophansäure $CO\langle^{NH.COOH}_{NH_2} = C_2H_4N_2O_3$,

Biuret . . . $CO\langle^{NH.CO.NH_2}_{NH_2} = C_2H_5N_3O_2$ (s. oben).

Die Aether der Allophansäure entstehen, wenn Cyansäuregas in einen Alkohol geleitet wird, z. B.:

$$2CONH + CH_4O = C_3H_6N_2O_3 = CO\langle^{NH_2}_{NH.COOCH_3}.$$

Sulfocarbaminsäure $CS(SH)(NH_2)$ entsprechend der Carbaminsäure $CO(OH)(NH_2)$. Die freie Säure ist sehr unbeständig. Das Ammoniaksalz wird erhalten durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf alkoholisches Ammoniak.

Sulfocarbamid, geschwefelter Harnstoff, $CS\langle^{NH_2}_{NH_2}$, entsprechend dem Harnstoff $CO\langle^{NH_2}_{NH_2}$. Wird erhalten aus sulfocyansaurem Ammonium.

Seine Bildung entspricht also ganz der des Harnstoffs aus cyansaurem Ammonium:

$CON(NH_4) = CO(NH_2)_2$
cyans. Amm. — Harnstoff

$CSN(NH_4) = CS(NH_2)_2$
sulfocyans. Ammonium — Schwefelharnstoff.

Trockenes Ammoniumsulfocyanat wird längere Zeit im Oelbade auf 170° erhitzt. Der Schwefelharnstoff krystallisirt in langen farblosen Nadeln oder Prismen. Er verbindet sich wie Harnstoff mit Säuren.

Nitril des Grubengases.

Wir lassen auf die Amidosubstitutionsproducte des Grubengases gleich das Nitril desselben mit seinen Derivaten folgen, weil sowohl

die Imidabkömmlinge zu den Derivaten des Nitrils gehören, als auch, weil das Nitril mit den ihm zunächst stehenden Körpern eine grosse, wichtige und in sich fest geschlossene Gruppe bildet, die sich, ohne der Uebersicht und Klarheit Eintrag zu thun, nicht leicht zerreissen lässt.

Die Grundverbindung hat die Zusammensetzung CNH, und kann, da das H gegen die verschiedensten Elemente und Atomgruppen austauschbar ist, der Uebersicht wegen betrachtet werden als Verbindung der einwerthigen Gruppe CN mit Wasserstoff. Die Gruppe CN hat den Namen Cyangruppe erhalten und wird zuweilen auch Cy geschrieben.

Cyanwasserstoffsäure, Blausäure (*Acidum hydrocyanatum*), CNH oder CyH. Die Blausäure in freiem Zustande kommt in der Natur nicht vor. Sie ist das Zersetzungsproduct einiger hoch constituirten Verbindungen, welche in den bitteren Mandeln, den Kernen der Kirschen und Pfirsiche, den Blüthen und Blättern der Amygdaleen etc. vorkommen.

Die Kaliumverbindung CNK bildet sich aus den drei Elementen, wenn dieselben in sehr hoher Temperatur zusammentreffen; die Ammoniumverbindung, wenn Ammoniak über glühende Kohlen geleitet wird. Die Blausäure kann also aus unorganischen Stoffen gebildet werden. Ihre Ammoniumverbindung bildet sich ferner beim Erhitzen von ameisensaurem Ammonium:

$$2\,CHO_2(NH_4) = CN(NH_4) + CO + 3\,H_2O.$$

Ferner bildet sich Cyannatrium, wenn stickstoffhaltige Stoffe mit Natrium erhitzt werden. (Qualitative Reaction auf Stickstoff).

Endlich entsteht die Ammoniumverbindung der Blausäure, wenn Chloroformdampf und Ammoniakgas gemeinschaftlich durch ein auf 300° erhitztes Rohr geleitet werden:

$$CHCl_3 + 5\,NH_3 = \underset{\text{Cyanammonium}}{CN(NH_4)} + 3\,NH_4Cl.$$

Wird jedoch zu einer Mischung von Chloroform und alkoholischem Ammoniak Kaliumhydrat gesetzt, so entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur unter heftiger Reaction die Kaliumverbindung der Blausäure neben Kaliumchlorid (s. S. 18).

$$CHCl_3 + NH_3 + 4\,KHO = \underset{\text{Cyankalium}}{CNK} + 3\,KCl + 4\,H_2O.$$

Die Blausäure wird dargestellt aus dem gelben Blutlaugensalz (einer complicirten Cyanverbindung von der Formel $K_4Fe(CN)_6$) und verdünnter Schwefelsäure. 10 Theile Blutlaugensalz werden mit

7 Theilen Schwefelsäure und 15—20 Theilen Wasser der Destillation unterworfen. Man erhält eine mit Wasser verdünnte Blausäure, die durch Chlorcalcium vom Wasser befreit werden kann.

Die Blausäure ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 26^0 siedet, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar ist und angezündet mit blauer Flamme brennt. Sie ist äusserst giftig. In verdünntem Zustand verursacht ihr Geruch, der an den der bitteren Mandeln erinnert, unangenehmes Kratzen im Schlunde und Schwindel. In reinem Zustande zersetzt sie sich nach kurzer Zeit, besser hält sich ihre Lösung in Wasser und namentlich dann, wenn ein Tropfen Schwefelsäure oder ein Stückchen Phosphor zur Lösung hinzugesetzt wird.

Man prüft auf Blausäure (qualitativ), indem man sie mit Natronlauge versetzt, dann Eisensulfatlösung hinzufügt und etwas erwärmt. Alsdann setzt man noch einige Tropfen Eisenchloridlösung hinzu und säuert mit Salzsäure an. War Blausäure vorhanden, so entsteht ein tiefblauer Niederschlag von Berliner Blau (s. später).

Den Gehalt einer verdünnten Blausäure (die officinelle soll ca. 2% enthalten) an wasserfreier Säure bestimmt man entweder dadurch, dass man überschüssige Silbernitratlösung hinzusetzt und den entstandenen weissen Niederschlag (Cyansilber) nach dem Auswaschen und Trockenen wägt, oder indem man die Säure mit Kalilauge versetzt und von einer Silbernitratlösung, deren Gehalt an Silbersalz genau gekannt ist, so lange hinzufügt, bis ein Tropfen derselben einen bleibenden, d. h. nach dem Umschütteln nicht wieder verschwindenden Niederschlag hervorruft. In diesem Falle bildet sich nämlich zuerst ein leicht lösliches Doppelsalz, Cyansilber-Cyankalium $AgCy + KCy$, welches durch Silbernitrat zersetzt das unlösliche Cyansilber liefert. Man setzt demnach von der Silbernitratlösung so lange hinzu, bis diese Zersetzung eben beginnt. Folglich zeigt jedes Molecül verbrauchten Silbersalzes ($AgNO_3 = 170$) zwei Molecüle Blausäure ($2HCN = 2 \times 26 = 52$) an:

$$AgNO_3 + 2KCN = AgCN \,.\, KCN + KNO_3.$$

Obwohl die Blausäure Lakmuspapier kaum röthet, ist sie doch eine ausgesprochene Säure, ihr Wasserstoff tauscht sich leicht gegen Metalle aus. Die wichtigsten Salze sind:

Kaliumcyanid, Cyankalium KCN oder KCy. Man stellt es dar durch Schmelzen von entwässertem gelben Blutlaugensalz unter Luftabschluss mit oder ohne Zusatz von Kaliumcarbonat.

Ein solches Cyankalium ist nicht rein, enthält kohlensaures und cyansaures Kalium, doch für die meisten Zwecke verwendbar. Reines Cyankalium erhält man durch Einleiten von Blausäure in

alkoholische Kalilösung, wobei sich das in Alkohol schwer lösliche Cyankalium ausscheidet.

Das Cyankalium krystallisirt in Würfeln, ist sehr leicht löslich in Wasser, an der Luft zerfliesslich, fast unlöslich in absolutem Alkohol. Seine Lösung zersetzt sich schnell, es entsteht ameisensaures Kalium und Ammoniak und eine braune amorphe Masse:

$$CNK + 2H_2O = CHKO_2 + NH_3.$$

Die in der Luft enthaltene Kohlensäure macht aus dem Cyankalium die Blausäure frei, daher riecht das Cyankalium stets nach Blausäure. In trockenem Zustande ist es gegen Hitze, wenn der Sauerstoff der Luft nicht hinzutreten kann, sehr beständig, kann geschmolzen, sogar bei Luftabschluss verflüchtigt werden, aber bei Gegenwart von Luft oder schneller durch Metalloxyde wird es in der Hitze in cyansaures Kalium umgewandelt: $CNK + O = CNOK$, mit Schwefel oder Schwefelmetallen erhitzt, giebt es Sulfocyankalium:

$$CNK + S = CNSK.$$

Durch sein Bestreben, Sauerstoff aufzunehmen, ist es ein starkes Reductionsmittel. (Es findet in den Gewerben vielfach Anwendung).

Cyanammonium $CN(NH_4)$. Wird aus dem Cyankalium mittelst Chlorammonium dargestellt. Es sublimirt bei 36⁰ und ist äusserst giftig.

Cyansilber $CNAg$. Durch Fällen von Cyankalium mittelst Silbernitrat darstellbar. In Wasser und Salpetersäure unlöslich. Es löst sich in überschüssigem Cyankalium und bildet damit die in Wasser lösliche und schön krystallisirende Doppelverbindung $CNAgCNK$*). Man benutzt dieses Doppelsalz zur galvanischen Versilberung, wie das Cyandoppelsalz des Goldes zur Vergoldung, das des Nickels zur Vernickelung. (Vergl. auch oben „Bestimmung der Blausäure").

Cyanquecksilber $(CN)_2Hg$. Durch Auflösen von Quecksilberoxyd in wässeriger Blausäure zu erhalten. Schön krystallisirende, in Wasser lösliche Verbindung.

Kocht man eine Lösung von Kaliumcyanid mit einer Lösung eines Eisenoxydulsalzes, z. B. mit Eisensulfatlösung,

*) Die sogenannten Schwermetalle bilden in gleicher Weise unlösliche Cyanide, aber lösliche Doppelcyanide. Ausnahme davon macht das Quecksilber.

so entsteht eine eigenthümliche Verbindung von Eisencyanür und Kaliumcyanid $Fe(CN)_2 + 4KCN$. Diese Verbindung ist keine Doppelverbindung der beiden Cyanide, sie wird durch Angriffsmittel nicht in der Weise zerlegt, dass das Eisencyanür sich vom Kaliumcyanid trennt, sondern alle sechs Cyangruppen sind innig unter einander und mit dem Eisen verbunden und bilden einen Atomcomplex, welcher noch 4 freie Affinitäten besitzt, die in unserem Falle durch 4K gesättigt sind. Das Kalium dieser Verbindung kann leicht gegen andere Metalle ausgetauscht werden, es kann auch durch Wasserstoff ersetzt werden, wodurch eine durch alle ihre Eigenschaften als Säure sich charakterisirende Verbindung resultirt.

Die vierwerthige Gruppe $Fe(CN)_6^{IV}$ hat man Ferrocyan genannt und sie der Abkürzung wegen wohl auch Cfy geschrieben.

Ferrocyankalium, gelbes Blutlaugensalz, Kaliumeisencyanür, *Kalium ferrocyanatum flavum*, $K_4Fe(CN)_6$ oder K_4Cfy, bildet den Ausgangspunkt zur Darstellung aller Cyanverbindungen. Seine Entstehung aus dem Cyankalium ist oben angegeben.

Man bereitet es im Grossen, indem man rohes Kaliumcarbonat (Pottasche) mit thierischen Abfällen (Horn, Leder, Blut etc.) und Eisenabfällen in eisernen Gefässen zusammenschmelzt, die erkaltete Schmelze auslaugt und die Lauge krystallisiren lässt. Durch das Schmelzen der genannten Stoffe wird vorerst durch den Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt der thierischen Abfälle Cyankalium und Schwefeleisen (durch Reduction des in der Pottasche enthaltenen Kaliumsulfats und dessen Umsetzung mit dem Eisen entstanden) gebildet und diese durch das Auslaugen in gelbes Blutlaugensalz und Schwefelkalium verwandelt:

$$FeS + 6KCN = K_4Fe(CN)_6 + K_2S.$$

Das Ferrocyankalium krystallisirt in gelben quadratischen Prismen mit 3 Molecülen Wasser: $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$, ist luftbeständig, in 4 Theilen Wasser löslich, in Alkohol unlöslich. Es ist nicht giftig. Es verliert bei 100^0 langsam seinen Wassergehalt und wird weiss, gewinnt aber darauf, an der Luft liegend, allmälig sein Krystallwasser und seine Farbe wieder. Bei einer der Rothgluth nahen Temperatur schmilzt es und zersetzt sich in Cyankalium, Kohleneisen und Stickstoff:

$$K_4Fe(CN)_6 = 4KCN + C_2Fe + N_2.$$

Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt es sich unter Entwickelung von Kohlenoxyd:

$$K_4Fe(CN)_6 + 6H_2SO_4 + 6H_2O = 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6CO.$$

Mit verdünnterer Schwefelsäure dagegen erhitzt, liefert es Blausäure:

$$K_4Fe(CN)_6 + 3H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 6CNH.$$

Im ersteren Falle wird die sich bildende Blausäure im Entstehungsmoment in Kohlenoxyd und Ammoniak zerlegt:

$$CHN + H_2O = CO + NH_3.$$

Durch oxydirende Mittel (Chlor in wässeriger Lösung) werden zwei Molecülen Ferrocyankalium zwei Atome Kalium entzogen und Ferricyankalium oder rothes Blutlaugensalz gebildet:

$$2K_4Fe(CN)_6 + Cl_2 = 2KCl + K_6Fe_2(CN)_{12};$$

durch Salpetersäure wird das gelbe Blutlaugensalz in Nitroprussidkalium übergeführt:

$$K_4Fe(CN)_6 + 3HNO_3 = \underset{\text{Nitroprussidkalium}}{K_2Fe(CN)_5(NO)} + 2KNO_3 + CO_2 + NH_3.$$

Durch verdünnte Säuren wird in dem Ferrocyankalium dem Kalium Wasserstoff substituirt und so

Ferrocyanwasserstoffsäure $H_4Fe(CN)_6$ gebildet. Sie ist eine starke Säure, in welcher die vier vertretbaren Wasserstoffatome sowohl durch ein und dasselbe Metall, als auch durch verschiedene Metalle ersetzt werden können. Sie bläut sich rasch an der Luft durch Bildung von Berliner Blau (siehe unten).

Ferrocyaneisen $(Fe_2)_2[Fe(CN)_6]_3$ Ferrieisencyanür, erhalten aus irgend einem löslichen Ferrocyansalze und Eisenchlorid, **Berliner Blau** genannt:

$$3K_4FeCy_6 + 2Fe_2Cl_6 = (Fe_2)_2[Fe(CN)_6]_3 + 12KCl.$$

Es ist eine dunkelblaue in Wasser und verdünnten Säuren unlösliche Verbindung, die zur Erkennung des Blutlaugensalzes benutzt wird. Da aber alle Cyanverbindungen leicht in Blutlaugensalz übergeführt werden können (durch Kochen mit Kaliumhydrat und Eisensulfat), so wird die Erzeugung des Berliner Blau als Erkennungsmittel des Cyans in seinen Verbindungen überhaupt benutzt.

Mit Eisenoxydulsalzen geben lösliche Ferrocyanverbindungen einen weissen Niederschlag, der an der Luft sich rasch bläut. (Durch Oxydation.)

Mit Kupfersalzen geben dieselben einen rothbraunen, ebenfalls charakteristischen Niederschlag: Ferrocyankupfer $Cu_2Fe(CN)_6$.

Ferricyankalium, rothes Blutlaugensalz, $K_6Fe_2Cy_{12}$. Durch Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung des gelben Blutlaugensalzes zu erhalten. Tiefrothe, krystallisirende Verbindung, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Es giebt mit Eisenoxydulsalzen einen dem Berliner Blau ähnlichen tiefblauen Niederschlag, der aber andere Zusammensetzung besitzt:

$$K_6Fe_2Cy_{12} + 3FeSO_4 = Fe_3Fe_2Cy_{12} + 3K_2SO_4.$$

Dieser blaue Körper wird Turnbull's Blue genannt. Eisenoxydsalze geben keine Fällung, werden aber braun gefärbt.

Durch Säuren entsteht aus dem Ferricyankalium die Ferricyanwasserstoffsäure $H_6Fe_2Cy_{12}$. Bräunliche, zerfliessliche Nadeln, die sich an der Luft schnell bläuen.

Nitroprussidverbindungen werden, wie oben erwähnt, aus den Ferrocyanverbindungen durch Salpetersäure erhalten. Am wichtigsten ist das Nitroprussidnatrium $Na_2FeCy_5(NO)$, welches in schönen rubinrothen, rhombischen Krystallen krystallisirt. Alle löslichen Nitroprussidverbindungen sind ein empfindliches Reagens auf Schwefel in seinen löslichen Verbindungen. Auch die verdünntesten Lösungen der Metallsulfide werden durch Nitroprussidnatrium purpurroth gefärbt. Die Farbe verschwindet aber schnell.

Entsprechend den Blutlaugensalzen giebt es eine Reihe von Verbindungen, in welchen das Eisen durch Mangan, Chrom oder Kobalt ersetzt ist.

So sind bekannt Manganocyankalium $K_4MnCy_6 + 3H_2O$, tiefblaue quadratische Tafeln, und Manganicyankalium $K_6Mn_2Cy_{12}$, tiefrothe rhombische Prismen, beide Verbindungen ziemlich leicht zersetzbar. Ferner Chromicyankalium $K_6Cr_2Cy_{12}$, hellgelbe Prismen, ebenfalls leicht zersetzbar. Am beständigsten sind noch die Cobalticyanverbindungen, von denen wir das Cobalticyankalium $K_6Co_2Cy_{12}$, gelbe Prismen, und die Cobalticyanwasserstoffsäure $H_6Co_2Cy_{12}$, weisse faserige Krystalle, hervorheben.

In der Cyanwasserstoffsäure CNH kann das H nicht nur durch Metalle ersetzt werden, sondern auch durch die Halogene: Chlor, Brom, Jod.

Chlorcyan CNCl. Es giebt zwei Modificationen des Chlorcyans, eine flüssige und eine feste. Sie unterscheiden sich von einander durch die Grösse ihres Molecüls, die flüssige besitzt das Molecül CNCl, die feste ein dreimal so grosses: $C_3N_3Cl_3$.

Einfach Chlorcyan, CNCl, wird erhalten, wenn man Chlor auf Cyanquecksilber in der Kälte (—7°) einwirken lässt. Farblose, bei + 15° siedende Flüssigkeit. In reinem Zustande aufbewahrt, hält es sich lange unverändert, in unreinem Zustande geht es bald in festes Chlorcyan über.

Dreifach Chlorcyan, $C_3N_3Cl_3$. Aus dem vorigen oder durch Einleiten von Chlor in wasserfreie Blausäure in directem Sonnenlichte zu erhalten. Es krystallisirt in bei 145° schmelzenden, bei 190° siedenden Nadeln oder Blättchen und ist sehr giftig.

Cyanquecksilber mit Brom behandelt, giebt Bromcyan, CNBr, bei 15° siedender, in langen Nadeln krystallisirender Körper.

Durch Jod entsteht aus Cyanquecksilber Jodcyan CNJ, feine weisse Nadeln, die bei 45° sublimiren, einen durchdringenden Geruch besitzen und giftig sind.

Das Chlor, das Brom und das Jod in diesen Cyanverbindungen tauschen sich sehr leicht gegen andere einwerthige Atomgruppen aus:

$$2\,KHO + CNCl = KCl + \underset{\text{cyansaures Kalium}}{CN(OK)} + H_2O$$

$$2\,NH_3 + CNCl = NH_4Cl + \underset{\text{Cyanamid}}{CN(NH_2)} \text{ etc.}$$

Das H der Blausäure kann aber auch durch Kohlenwasserstoffreste vertreten werden, so dass Cyanäther entstehen. Allein ein Unterschied in der Bindung der Atome der Blausäure untereinander, welcher in den bis jetzt betrachteten Verbindungen des Cyans noch nicht hervorgetreten ist, muss hier erörtert werden.

Aus der anorganischen Chemie ist bekannt, dass der Stickstoff sowohl als dreiwerthiges, wie als fünfwerthiges Element fungiren kann, und wir können daher die Blausäure nicht nur betrachten als eine Verbindung, in welcher an einem vierwerthigen Kohlenstoffatom zu gleicher Zeit ein dreiwerthiges Stickstoffatom und ein einwerthiges Wasserstoffatom haften, also $H-C\equiv N$, sondern auch als eine Verbindung, in welcher an einem fünfwerthigen Stickstoffatom ein vierwerthiges Kohlenstoffatom und ein einwerthiges Wasserstoffatom befindlich sind, also $H-N\equiv C$. In dem einen

Falle befindet sich das H am C, es ist die CH-Gruppe, welche mit dem Stickstoff verbunden ist; in dem anderen Falle befindet sich das H am N, es ist die Gruppe NH, welche mit dem Kohlenstoff verbunden ist. In den Cyansalzen sind höchst wahrscheinlich beide Modificationen gemengt, doch ist wegen der allzu grossen Aehnlichkeit ihrer Reactionen ihre Trennung bis jetzt nicht möglich gewesen. Bei den Verbindungen des Cyans mit Kohlenwasserstoffresten dagegen ist diese Isomerie festgestellt worden.

Cyanmethyl $H_3C{-}C{\equiv}N = C_2H_3N$. (Das CH_3 ist mit dem Kohlenstoff des Cyans verbunden.) Es wird erhalten durch Destillation von methylschwefelsaurem Kalium mit Cyankalium, oder durch Digestion von Methyljodid mit Cyankalium: $CH_3J + KCN = CH_3CN + KJ$.

Es ist eine bei 77° siedende, ätherisch riechende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Durch Säuren wird es kaum angegriffen. Durch Alkalien zerfällt es in Essigsäure und Ammoniak:

$$H_3C{-}CN + KHO + H_2O = \underset{\text{essigsaures Kalium}}{H_3C{-}CO_2K} + NH_3.$$

Es wird auch erhalten durch Destillation von Acetamid (siehe unter Essigsäure) mit Phosphorsäureanhydrid. Phosphorsäureanhydrid entzieht nämlich dem Acetamid ein Molecül Wasser:

$$\underset{\text{Acetamid}}{C_2H_3O(NH_2)} - H_2O = \underset{\text{Cyanmethyl}}{C_2H_3N}.$$

Es wird deshalb auch Acetonitril genannt.

Isomeres Cyanmethyl $H_3C{-}NC$. (Das CH_3 ist mit dem Stickstoff des Cyans verbunden.) Es wird erhalten durch Digestion von Jodmethyl (1 Mol.) mit Cyansilber (2 Mol.). Zuerst bildet sich eine Doppelverbindung von Cyanmethyl-Cyansilber, welche durch Cyankalium zerlegt wird. Ferner durch Digestion von Chloroform mit Methylamin unter Zusatz von Kaliumhydrat:

$$CH_3(NH_2) + CHCl_3 = CH_3NC + 3\,HCl.$$

Es ist dies dieselbe Reaction, wie die, nach welcher aus Chloroform und Ammoniak Blausäure entsteht (s. S. 46). Nimmt man statt des Ammoniaks methylirtes Ammoniak (Methylamin), so erhält man statt der Blausäure die methylirte Blausäure (Isocyanmethyl).

Das Isocyanmethyl ist eine bei 59° siedende, höchst unangenehm riechende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit. Durch

Alkalien wird es kaum angegriffen. Durch Säuren zerfällt es sofort in Methylamin und Ameisensäure:

$$H_3C^-NC + HCl + 2H_2O = H_3C(NH_2) . HCl + CH_2O_2.$$

Die Blausäure zerfällt bekanntlich durch Aufnahme zweier Mol. Wasser in Ameisensäure und Ammoniak:

$$HCN + 2H_2O = HCOOH + NH_3.$$

Dieselbe Zersetzung erleiden die beiden Cyanmethyle (methylirte Blausäuren), das eine durch die Einwirkung von Alkalien, das andere durch die der Säuren, nur dass in dem einen Falle, bei dem Cyanmethyl, methylirte Ameisensäure (Essigsäure) und Ammoniak, im anderen Falle, beim Isocyanmethyl, Ameisensäure und methylirtes Ammoniak (Methylamin) entstehen.

$$\underset{\text{Cyanmethyl}}{H_3C^-CN} + 2H_2O = \underset{\text{Essigsäure}}{H_3C^-COOH} + NH_3,$$

$$\underset{\text{Isocyanmethyl}}{H_3C^-NC} + 2H_2O = \underset{\text{Methylamin}}{H_3C^-NH_2} + \underset{\text{Ameisens.}}{CHOOH},$$

weil beim Cyanmethyl das Methyl mit dem Kohlenstoff, beim Isocyanmethyl das Methyl mit dem Stickstoff des Cyans verbunden ist und verbunden bleibt.

Alle Cyanide werden durch Kochen mit Alkalien oder Säuren zersetzt, und zwar die eigentlichen Cyanide in die Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalt und Ammoniak, die Isocyanide in Aminbasen und Ameisensäure.

Cyansäureverbindungen.

Es giebt zwei Reihen von Cyansäureverbindungen COHN (Carbimid-) und CNOH (Cyanhydroxyl-) Verbindungen. In der einen Reihe ist der Sauerstoff mit beiden, und der Stickstoff mit zwei seiner Affinitäten an den Kohlenstoff gelagert, und der Wasserstoff sättigt die dritte Affinität des Stickstoffs. In der zweiten Reihe ist der Stickstoff mit seinen drei Affinitäten mit dem Kohlenstoff verbunden, der Sauerstoff mit einer, und der Wasserstoff sättigt die zweite desselben. Die erste Reihe bilden die Cyansäureverbindungen, die zweite die Isocyansäureverbindungen.

Cyansäure CONH. Ein unter 0^0 sich verdichtendes Gas von stechendem Geruch, das mit Wasser sich schnell zu Kohlensäure und Ammoniak zersetzt:

$$CONH + H_2O = CO_2 + NH_3.$$

Sie verwandelt sich sehr leicht in eine polymere, feste porcellanartige Masse: Cyamelid. Sie wird dargestellt durch Erhitzen der

Cyanursäure $C_3O_3N_3H_3$, welche ein dreimal so grosses Moleculargewicht besitzt, als die Cyansäure. Man erhält die Cyanursäure durch Einwirkung von Wasser auf festes Chlorcyan:

$$C_3N_3Cl_3 + 3H_2O = C_3O_3N_3H_3 + 3HCl,$$

ferner durch Erhitzen des mit Salzsäure gesättigten Harnstoffs auf 150^0:

$$3CON_2H_4 = C_3O_3N_3H_3 + 3NH_3.$$

Sie krystallisirt mit 2 Mol. Wasser.

Die Cyansäure ist eine einbasische, die Cyanursäure eine dreibasische Säure.

Cyansaures Kalium, Kaliumcyanat CONK. Wird erhalten durch Schmelzen von Cyankalium mit Mennige, Pb_3O_4. Krystallisirt in dicken kurzen Nadeln oder Blättchen und wird durch Wasser leicht zersetzt in Kaliumcarbonat und Ammoniak:

$$CONK + 2H_2O = KHCO_3 + NH_3.$$

Isocyansaures Kalium CNOK wird erhalten durch Zersetzen von Jodcyan mit Kalilauge:

$$CNJ + 2KHO = CNOK + KJ + H_2O.$$

Es krystallisirt in feinen verfilzten Nadeln.

Cyansaures Ammonium $CON(NH_4)$, durch Zusammenleiten von Cyansäuregas und Ammoniakgas erhalten. Es setzt sich beim Kochen mit Wasser in Harnstoff um:

$$CON(NH_4) = CO\langle{NH_2 \atop NH_2}.$$

Cyansäure-Methyläther $CON(CH_3)$, aus methylschwefelsaurem Kalium und cyansaurem Kalium dargestellt. Es ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit von heftigem, zu Thränen reizenden Geruch. Mit Ammoniak liefert es Methylharnstoff:

$$CON(CH_3) + NH_3 = CO\langle{NH(CH_3) \atop NH_2}.$$

Mit Kalilauge gekocht, liefert es Methylamin und Kaliumcarbonat:

$$CON(CH_3) + 2KHO = K_2CO_3 + CH_3(NH_2).$$

Isocyansäuremethyläther $CNO(CH_3)$, durch Einwirkung von Natriummethylat auf Chlorcyan darstellbar (noch nicht näher untersucht).

$$CNCl + CH_3ONa = CNOCH_3 + NaCl.$$

Cyanursäuremethyläther $C_3O_3N_3(CH_3)_3$, polymer mit Cyansäuremethyläther. Weisse krystallisirende Verbindung, bei 140⁰ schmelzend, bei 295⁰ siedend. Liefert beim Kochen mit Kali ebenfalls Methylamin.

Entsprechend den zwei Reihen Cyansäureverbindungen giebt es zwei Reihen von Verbindungen, in welchen der Sauerstoff jener durch Schwefel vertreten ist, die Sulfocyan- und Isosulfocyansäureverbindungen. Wegen der geringeren Zersetzbarkeit dieser Verbindungen treten die Unterschiede beider Reihen schon in den Salzen schärfer hervor.

Sulfocyansäure, Schwefelcyanwasserstoffsäure, Rhodanwasserstoffsäure, CSNH, ölige, der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, die sehr leicht in Blausäure und Persulfocyansäure $C_2N_2H_2S_3$ zerfällt.

Sulfocyankalium, Rhodankalium, CSNK, wird durch Zusammenschmelzen von Cyankalium mit Schwefel erhalten. Es krystallisirt in dem Salpeter ähnlichen Säulen, ist zerfliesslich, in Wasser unter bedeutender Temperaturerniedrigung sehr leicht löslich. Mit Eisenchloridlösung selbst in verdünntester Lösung zusammengebracht, färbt es sich roth.

Isosulfocyankalium, CNSK, wird aus der sogenannten Persulfocyansäure $C_2N_2H_2S_3$ und alkoholischer Kalilauge dargestellt. Es krystallisirt in kleinen Nadeln, ist in Wasser sehr leicht löslich. Mit einem Tropfen Eisenchloridlösung zusammengebracht, färbt es sich braun, welche Farbe bei weiterem Zusatz von Eisenchlorid verschwindet. Beim Schmelzen geht es in das gewöhnliche Sulfocyankalium über.

Sulfocyanammonium, Rhodanammonium, $CSN(NH_4)$, wird aus Schwefelkohlenstoff und Ammoniak dargestellt:

$$CS_2 + 2NH_3 + CSN(NH_4) + H_2S.$$

Farblose, zerfliessliche in Wasser und Alkohol leicht lösliche Tafeln. Im Oelbad auf 170⁰ erhitzt, setzt es sich in Schwefelharnstoff um:

$$CSN(NH_4) = CS\langle^{NH_2}_{NH_2}.$$

Die Aether der Sulfocyansäure haben verschiedene Namen, die der eigentlichen Sulfocyansäure CSNH entsprechenden, heissen Senföle, die der Isosulfocyansäure

CNSH entsprechenden, schlechtweg Sulfocyansäureäther, weil sie seit längerer Zeit schon bekannt sind, als die anderen.

Methylsenföl, $CSN(CH_3)$. Aus dem Methylaminsalz der Methylsulfocarbaminsäure (erhalten durch Zusammenbringen von Schwefelkohlenstoff und Methylamin) $\left(CS\begin{smallmatrix}\diagup SH(CH_5N)\\ \diagdown NH(CH_3)\end{smallmatrix}\right)$ und Quecksilberchlorid dargestellt:

$$CS\begin{smallmatrix}\diagup SH\,(CH_5N)\\ \diagdown NH(CH_3)\end{smallmatrix} + HgCl_2 = CSN(CH_3) + HgS + CH_5N\,.\,HCl + HCl.$$

Weisse, stechend nach Meerettig riechende, bei 34⁰ schmelzende und bei 119⁰ siedende Krystallmasse.

Wasserstoff im Status nascens verwandelt es in Methylsulfaldehyd und Methylamin:

$$CSNCH_3 + 2\,H_2 = CH_2S + CH_3(NH_2).$$

Sulfocyansäure-Methyläther, $CNS(CH_3)$, aus methylschwefelsaurem Kalium oder Methyljodid und Sulfocyankalium darstellbar. Farblose, lauchartig riechende, bei 133⁰ siedende Flüssigkeit. Wasserstoff im Status nascens verwandelt es in Blausäure und Methylmercaptan:

$$CNSCH_3 + H_2 = CHN + CH_3SH.$$

In der Blausäure kann das H auch noch durch das einwerthige CN vertreten sein und man erhält alsdann das

Cyan CN-CN oder C_2N_2. Es wird durch Erhitzen von Quecksilbercyanid oder Silbercyanid dargestellt. Es findet sich in den Hohofengasen, wird auch beim Erhitzen von oxalsaurem Ammonium oder Oxamid mit Phosphorsäureanhydrid gebildet:

$$\underset{\text{oxalsaures Ammonium}}{C_2O_4(NH_4)_2} - 4\,H_2O = \underset{\text{Cyan}}{C_2N_2}$$

$$\underset{\text{Oxamid}}{C_2O_2(NH_2)_2} - 2\,H_2O = C_2N_2.$$

Umgekehrt verwandelt sich das Cyangas in wässeriger Lösung allmählich unter Wasseraufnahme in Ammoniumoxalat:

$$C_2N_2 + 4\,H_2O = C_2O_4(NH_4)_2.$$

Es ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, das sich bei —25° zu einer Flüssigkeit condensirt. Es ist entzündlich und brennt mit rother Flamme.

In wässeriger Lösung zersetzt es sich schnell, indem eine braune, amorphe Masse sich ausscheidet, die Azulmsäure $C_4N_4H_4O_2 = 2C_2N_2 + 2H_2O$. Nebenher entstehen kohlensaures, cyansaures und oxalsaures Ammonium.

Beim Erhitzen des Quecksilbers bleibt ein brauner, amorpher Körper zurück, dessen Zusammensetzung gleich der des Cyans ist, dessen Moleculargrösse aber unbekannt ist, er heisst Paracyan. In der Rothgluth geht er in Cyan über.

Aus Chlorcyan entsteht durch die Einwirkung von Ammoniak

Cyanamid $CN(NH_2)$, oder CN_2H_2

$$CNCl + 2NH_3 = CN(NH_2) + NH_4Cl.$$

Es ist ein krystallisirender, bei 40° schmelzender Körper, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. In mit Ammoniak versetzter wässeriger Lösung verwandelt es sich allmählich in Dicyanamid $(CN)_2(NH_2)_2$, welches in rhombischen, bei 205° schmelzenden Tafeln krystallisirt. Auf 150° erhitzt, geht jedoch das Cyanamid in das trimoleculare Cyanuramid $C_3N_3(NH_2)_3$ oder Melamin, welches in Oktaëdern krystallisirt, über.

Von den Nitroverbindungen des Grubengases erwähnen wir:

Nitromethan, CH_3NO_2, entsteht durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf Jodmethyl, und ist eine bei 99° siedende Flüssigkeit. Durch nascirenden Wasserstoff geht es in Methylamin über. Mit Natriumhydrat liefert es Natriumnitromethan CH_2NaNO_2, eine weisse feste Substanz, die durch Brom in Bromnitromethan übergeführt wird.

Wird Methylalkohol mit einem Gemenge von Kochsalz, Salpeter und Schwefelsäure destillirt, so entsteht Chlorpikrin oder Nitrochloroform CCl_3NO_2, eine farblose, bei 112° siedende, durchdringend riechende Flüssigkeit, deren Dampf zu Thränen reizt. Durch nascirenden Wasserstoff wird es ebenfalls in Methylamin übergeführt.

Nitroform $CH(NO_2)_3$ entsteht durch Einwirkung von Wasser auf Trinitrocyanmethyl. Es krystallisirt in würfelförmigen, unangenehm riechenden und bitter schmeckenden Krystallen, die beim raschen Erhitzen heftig explodiren. Durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure entsteht aus ihm

Nitrokohlenstoff $C(NO_2)_4$ eine bei 126° siedende, nicht explodirende und nicht entzündliche Flüssigkeit.

Im freien Zustande nicht existirend, aber wegen der technischen Anwendung einiger seiner Salze bemerkenswerth ist das Nitrocyanmethyl oder die Knallsäure $CN.CH_2NO_2$, deren Quecksilbersalz $CN.CHgNO_2$ entsteht, wenn zu in Salpetersäure gelöstem Quecksilber Alkohol gesetzt wird. Es scheidet sich in prismatischen Krystallen aus, die durch Stoss heftig explodiren (Anwendung zu Zündhütchen). In ähnlicher Weise kann man auch Knallsilber erhalten.

Ausser dem Nitrocyanmethyl sind noch das Dinitrocyanmethyl $CN.CH(NO_2)_2$ und das Trinitrocyanmethyl $CN.C(NO_2)_3$ bekannt.

Phosphorhaltige Derivate.

Analog den Aminen (s. S. 35 u. f.) sind Verbindungen bekannt, welche statt des dreiwerthigen Stickstoffs das dreiwerthige Phosphoratom enthalten, Phosphine genannt. Sie haben nicht mehr den ausgesprochen basischen Charakter, wie die Amine, d. h. sie verbinden sich nicht mehr so leicht mit Säuren zu Salzen. Hat ja der Phosphorwasserstoff selbst, von welchem sie sich ebenso ableiten, wie die Amine vom Ammoniak, nicht mehr das Bestreben, Salze zu bilden, und das allein leicht darstellbare Salz Phosphoniumjodid PH_4J wird durch Wasser energisch zersetzt in Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoffsäure. Dagegen zeigen sie das Bestreben, sich zu oxydiren, wobei natürlich der Phosphor aus dem dreiwerthigen Zustand in den fünfwerthigen übergeht. Die Phosphine entstehen in ähnlicher Reaction wie die Amine. Phosphorwasserstoff wirkt auf die Jodide der Kohlenwasserstoffe und erzeugt die Phosphine:

$$CH_3J + PH_3 = CH_3PH_2 . HJ,$$
$$2\,CH_3J + 2\,PH_3 = (CH_3)_2PH . HJ + PH_4J.$$

Auch Phosphoniumjodid wirkt auf die Jodide der Kohlenwasserstoffe nach derselben Richtung unter Abspaltung von Jodwasserstoffsäure:

$$CH_3J + PH_4J = CH_3PH_2 . HJ + HJ.$$

Wie oben erwähnt, zeigen die Phosphine in hohem Maasse das Bestreben sich zu oxydiren, wobei eigenthümliche Derivate der Phosphorsäure entstehen, welche Phosphinsäuren genannt werden. Die Oxydation der Phosphine wird leicht verständlich, wenn wir uns vergegenwärtigen, dass der Phosphorwasserstoff selbst leicht zu Phosphorsäure oxydirt werden kann. Dabei lagert sich ein O mit beiden Affinitäten an das P an (der Phosphor geht aus dem dreiwerthigen Zustand in den fünfwerthigen über) und die drei H gehen in OH über. Bei der Oxydation der Phosphine findet derselbe Vorgang statt, nur dass die durch Kohlenwasserstoffreste ersetzten H des substituirten PH_3 keiner Oxydation unterliegen, dass nur die noch unvertretenen H in OH verwandelt werden:

$$P\begin{array}{l}\diagup H\\ -H\\ \diagdown H\end{array} \text{ wird oxydirt zu } O{=}P\begin{array}{l}\diagup OH\\ -OH\\ \diagdown OH\end{array}$$

Phosphorwasserstoff — Phosphorsäure

$$P\begin{array}{l}\diagup CH_3\\ -H\\ \diagdown H\end{array} \text{ wird oxydirt zu } O{=}P\begin{array}{l}\diagup CH_3\\ -OH\\ \diagdown OH\end{array}$$

Methylphosphin — Methylphosphinsäure

$$P\begin{array}{l}\diagup CH_3\\ -CH_3\\ \diagdown H\end{array} \text{ wird oxydirt zu } O{=}P\begin{array}{l}\diagup CH_3\\ -CH_3\\ \diagdown OH\end{array}$$

Dimethylphosphin — Dimethylphosphinsäure

$$P\begin{array}{l}\diagup CH_3\\ -CH_3\\ \diagdown CH_3\end{array} \text{ wird oxydirt zu } O{=}P\begin{array}{l}\diagup CH_3\\ -CH_3\\ \diagdown CH_3.\end{array}$$

Trimethylphosphin — Trimethylphosphinoxyd

Die Phosphorsäure ist bekanntlich eine dreibasische Säure, die Methylphosphinsäure ist eine zweibasische, die Dimethylphosphinsäure eine einbasische Säure, das Trimethylphosphinoxyd ist keine Säure mehr, weil es kein Hydroxyl enthält.

Die Oxydation geschieht mittelst rauchender Salpetersäure.

Methylphosphin CH_3PH_2. Ein bei gewöhnlicher Temperatur farbloses, höchst unangenehm riechendes Gas, an Phosphorwasserstoff erinnernd. Leitet man es in concentrirte Jodwasserstoffsäure, so erhält man das in weissen Rhomboëdern krystallisirende Methylphosphoniumjodid $CH_3(PH_2)HJ$, welches durch Wasser in seine Componenten wieder zersetzt wird. Durch rauchende Salpetersäure wird es in die zweibasische Methylphosphinsäure $CH_3PO(OH)_2$ übergeführt.

Dimethylphosphin $(CH_3)_2PH$, eine bei 25⁰ siedende, arblose, übelriechende Flüssigkeit, welche sich an der Luft

freiwillig entzündet. Durch rauchende Salpetersäure wird es in die einbasische Dimethylphosphinsäure verwandelt.

Trimethylphosphin $(CH_3)_3P$. Wird erhalten durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Zinkmethyl:

$$2\,PCl_3 + 3\,(CH_3)_2Zn = 2\,(CH_3)_3P + 3\,ZnCl_2.$$

Farblose, stark lichtbrechende, bei 40° siedende Flüssigkeit. Verbindet sich leicht mit Sauerstoff zu $(CH_3)_3PO$, mit Chlor zu $(CH_3)_3PCl_2$, mit Brom zu $(CH_3)_3PBr_2$, mit Schwefel zu $(CH_3)_3PS$, mit Selen etc.

Das Trimethylphosphin vereinigt sich mit Jodmethyl zu

Tetramethylphosphoniumjodid $(CH_3)_4PJ$, welches durch Silberoxyd wieder verwandelt wird in

Tetramethylphosphoniumhydrat $(CH_3)_4POH$.

Eine Vergleichung mit den Aminen lässt die Analogie beider Reihen von Verbindungen klar hervortreten.

Ausserdem ist eine Verbindung bekannt, welcher keine Stickstoffverbindung entspricht, das

Phosphordimethyl $(CH_3)_4P_2$, dessen Constitution entweder $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\rangle P-P\langle\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ oder vom fünfwerthigen Phosphor abgeleitet $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\rangle P\equiv P\langle\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ ist. Eine farblose ölige Flüssigkeit, die bei 250° siedet.

Die Phosphinsäuren leiten sich von der Phosphorsäure in derselben Weise her, wie die Nitroverbindungen von der Salpetersäure und die Sulfosäuren von der Schwefelsäure. In allen diesen Verbindungen sind die Hydroxyle der Säuren durch Kohlenwasserstoffreste ausgetauscht, während in den zusammengesetzten Aethern nur der Wasserstoff der Säuren es ist:

$HO.NO_2$ Salpetersäure	giebt	$CH_3.NO_2$ Nitromethan	und	$CH_3O.NO_2$ Salpetersäure-Methyläther
$\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\rangle SO_2$ Schwefelsäure	giebt	$\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}\rangle SO_2$ Methylsulfosäure	und	$\begin{matrix}CH_3O\\HO\end{matrix}\rangle SO_2$ Methylschwefelsäure
		$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\rangle SO_2$ nicht bekannt	und	$\begin{matrix}CH_3O\\CH_3O\end{matrix}\rangle SO_2$ Schwefelsäuremethyläther

		$\begin{matrix} CH_3\diagdown \\ HO{-}PO \\ HO\diagup \end{matrix}$ Methylphosphinsäure	und	$\begin{matrix} CH_3O\diagdown \\ HO{-}PO \\ HO\diagup \end{matrix}$ Methylphosphorsäure
$\begin{matrix} HO\diagdown \\ HO{-}PO \\ HO\diagup \end{matrix}$ Phosphorsäure	giebt	$\begin{matrix} CH_3\diagdown \\ CH_3{-}PO \\ HO\diagup \end{matrix}$ Dimethylphosphinsäure	und	$\begin{matrix} CH_3O\diagdown \\ CH_3O{-}PO \\ HO\diagup \end{matrix}$ Dimethylphosphorsäure
		$\begin{matrix} CH_3\diagdown \\ CH_3{-}PO \\ CH_3\diagup \end{matrix}$ Trimethylphosphinoxyd	und	$\begin{matrix} CH_3O\diagdown \\ CH_3O{-}PO. \\ CH_3O\diagup \end{matrix}$ Trimethylphosphorsäureäther

Die Kieselsäure $\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\rangle SiO$ vermag ebenfalls Hydroxyl gegen Kohlenwasserstoffreste auszutauschen:

$$\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\rangle SiO \quad \text{giebt} \quad \begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix}\rangle SiO.$$

Kieselsäure — Methylsiliconsäure

Diese letztere, CH_3SiOOH, ist jedoch wegen der Vierwerthigkeit des Siliciums mit der Essigsäure, CH_3COOH, verglichen worden, in welcher ein Atom Kohlenstoff durch ein Siliciumatom ausgetauscht gedacht wird, und hat daher den Namen Silicoessigsäure erhalten:

$$CH_3COOH \quad - \quad CH_3SiOOH.$$

Essigsäure — Silicoessigsäure

Gleichwohl gewährt ihre Einreihung unter die oben erwähnten Verbindungen mehr Uebersicht.

Arsenhaltige Derivate.

Von dem gleichfalls drei- und fünfwerthigen Arsen ist das Methylarsin und Dimethylarsin noch nicht bekannt, weil die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Jodmethyl noch nicht untersucht worden ist. Dagegen Körper, in denen der Wasserstoff des Arsenwasserstoffs durch Chlor vertreten ist:

Arsenmonomethyldichlorid CH_3AsCl_2, welches sich mit Cl_2 vereinigt zu

Arsenmonomethyltetrachlorid CH_3AsCl_4;

Arsendimethylchlorid $(CH_3)_2AsCl$, aus welchem durch Einwirkung von Chlor

Arsendimethyltrichlorid $(CH_3)_2AsCl_3$ entsteht. Ferner

Trimethylarsin $(CH_3)_3As$, bei 120° siedende, farblose, widerlich riechende Flüssigkeit, welche wie das Trimethylphosphin

sich mit Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Schwefel etc. vereinigt. Endlich

Tetramethylarsoniumjodid $(CH_3)_4AsJ$ und

Tetramethylarsoniumhydrat $(CH_3)_4AsOH$.

Die wichtigste Arsenverbindung des Methyls ist das

Arsendimethyl, Kakodyl $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>As-As<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ oder $(CH_3)_4As_2$. Es wird dargestellt durch Destillation gleicher Theile trockenen Kaliumacetats und Arsenigsäureanhydrids. Es ist eine bei 170° siedende, höchst übel riechende Flüssigkeit, die an der Luft raucht und sich entzündet. Bei langsamem Sauerstoffzutritt entsteht daraus Kakodyloxyd und Kakodylsäure.

Kakodyloxyd, Alkarsin, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>As-O-As<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ oder $(CH_3)_4As_2O$. Das Hauptproduct bei der trockenen Destillation von Kaliumacetat mit Arsenigsäureanhydrid. Widerlich riechendes, bei 150° siedendes Oel, das an der Luft nicht raucht, sich aber langsam oxydirt zu

Kakodylsäure, Dimethylarsinsäure $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>AsO(OH)$ oder $(CH_3)_2AsO_2H$. Sie krystallisirt in grossen, zerfliesslichen Prismen, die geruchlos und nicht giftig sind und bei 200° schmelzen. Die Kakodylsäure bildet krystallisirende Salze. Die Kakodylsäure entspricht der Dimethylphosphinsäure.

Die der Methylphosphinsäure entsprechende Methylarsinsäure $CH_3AsO(OH)_2$ ist ebenfalls bekannt und durch Einwirkung von Silberoxyd auf das Arsenmethyldichlorid CH_3AsCl_2 erhalten worden.

Alle hier erwähnten Arsenverbindungen werden aus dem Kakodyl dargestellt.

Antimonhaltige Derivate.

Die Verbindungen des Methyls mit dem drei- und fünfwerthigen Antimon haben noch mehr ihren basischen Charakter eingebüsst.

Man kennt das

Trimethylstibin $(CH_3)_3Sb$. Erhalten durch Einwirkung von Antimonkalium K_3Sb auf Jodmethyl:

$$K_3Sb + 3\,CH_3J = 3\,KJ + (CH_3)_3Sb.$$

Farblose bei 86° siedende Flüssigkeit. Es vereinigt sich mit Methyljodid zu

Tetramethylstiboniumjodid $(CH_3)_4SbJ$, harte Krystallmasse, welche mit feuchtem Silberoxyd

Tetramethylstiboniumhydrat $(CH_3)_4SbOH$ liefert. Weisse, zerfliessliche Krystallmasse mit stark basischen Eigenschaften. Ferner ist bekannt

Trimethylstibinjodid $(CH_3)_3SbJ_2$ durch Digestion von metallischem Antimon mit Jodmethyl dargestellt. Schön krystallisirende Verbindung.

In gleicher Weise erhält man aus Jodmethyl und Wismuthkalium das Trimethylbismuthin $(CH_3)_3Bi$ eine noch nicht näher untersuchte Verbindung. Ferner ist die Methylverbindung des Bors bekannt, das Bormethyl $(CH_3)_3B$, ein farbloses Gas von scharfem, eigenthümlichen Geruch.

Verbindungen des Methyls mit anderen Metallen.

1) Digerirt man Jodmethyl mit fein gekörntem Zink, so erhält man eine krystallisirte Verbindung, das Methylzinkjodid, CH_3ZnJ, das bei der Destillation zerfällt in Zinkjodid und Zinkmethyl $(CH_3)_2Zn$.

$$2\,CH_3ZnJ = (CH_3)_2Zn + ZnJ_2.$$

Das Zinkmethyl ist eine farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit, die an der Luft sich entzündet und mit grünlich blauer Flamme brennt. Durch Wasser wird es sofort zersetzt zu Grubengas und Zinkhydrat:

$$(CH_3)_2Zn + 2\,H_2O = 2\,CH_4 + ZnH_2O_2.$$

2) Durch Einwirkung von Methyljodid auf Quecksilber erhält man das krystallisirende Methylquecksilberjodid CH_3HgJ, dagegen durch Einwirkung von Jodmethyl auf Natriumamalgam das Methylquecksilber $(CH_3)_2Hg$.

$$2\,CH_3J + Na_2Hg = (CH_3)_2Hg + 2\,NaJ.$$

Eine farblose, in Wasser unlösliche, leicht entzündliche Flüssigkeit, deren Dämpfe sehr giftig sind.

3) Jodmethyl und Magnesiumfeile geben das Magnesiummethyl $(CH_3)_2Mg$, eine stark riechende, an der Luft sich entzündende Flüssigkeit.

4) Zinkmethyl und Siliciumchlorid $SiCl_4$ setzen sich um zu Tetramethylsilicium $(CH_3)_4Si$ und Chlorzink:

$$2\,(CH_3)_2Zn + SiCl_4 = (CH_3)_4Si + 2\,ZnCl_2.$$

Farblose, leicht entzündliche, bei 30° siedende Flüssigkeit.

5) Methyljodid und Zinnnatrium geben Zinntetramethyl $(CH_3)_4Sn$, bei 145° siedende ätherartig riechende Flüssigkeit.

6) Bleichlorid und Zinkmethyl geben Bleitetramethyl $(CH_3)_4Pb$. Aus dieser Verbindung ist die Vierwerthigkeit des Bleis hergeleitet worden.

Schliesslich wollen wir noch einige zusammengesetzte Aether des Methyls kurz abhandeln.

Wir haben schon die Darstellungsmethode der Methylschwefelsäure und des Schwefelsäuremethyläthers vorübergehend erwähnt. Die Methylschwefelsäure $\begin{matrix} CH_3O \\ HO \end{matrix}\!\!>\!SO_2$ ent-

steht also durch vorsichtiges Vermischen von Methylalkohol und Schwefelsäure. Um die überschüssige Schwefelsäure zu entfernen, versetzt man das Gemisch, nachdem man es mit Wasser verdünnt hat, mit Bariumcarbonat, wodurch Bariumsulfat sich bildet und sofort ausscheidet, und zugleich die Methylschwefelsäure in das leicht lösliche Bariumsalz verwandelt wird. Man filtrirt und erhält durch Abdampfen das methylschwefelsaure Barium. Aus diesem wird durch Schwefelsäure die reine Methylschwefelsäure erhalten. Sie ist in freiem Zustande wenig gekannt, bildet lange zerfliessliche Nadeln und geht in wässeriger Lösung beim Erwärmen wieder in Schwefelsäure und Methylalkohol über:

$$\begin{matrix} CH_3O \\ HO \end{matrix}\Big> SO_2 + H_2O = \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\Big> SO_2 + CH_3(OH).$$

Sie ist eine einbasische Säure und bildet mit Metallen leicht lösliche und gut krystallisirende Salze. Ihr Kalium- oder Bariumsalz werden sehr häufig statt des Chlorids, Bromids oder Jodids des Methyls angewendet, um anderweitige Derivate des Methyls darzustellen, weil der Rest SO_4H leicht austauschbar ist. So entsteht durch Destillation des methylschwefelsauren Kaliums mit Cyankalium Cyanmethyl und Kaliumsulfat:

$$\begin{matrix} CH_3O \\ KO \end{matrix}\Big> SO_2 + KCN = CH_3CN + \begin{matrix} KO \\ KO \end{matrix}\Big> SO_2 \text{ oder } K_2SO_4.$$

Schwefelsäure-Methyläther, $\begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix}\Big> SO_2$, entsteht durch Destillation eines Gemisches von 1 Theil Holzgeist mit 8 Theilen Schwefelsäure, und ist eine farblose, bei 188^0 siedende, nach Knoblauch riechende Flüssigkeit.

Salpetersäure-Methyläther, CH_3ONO_2, entsteht durch Destillation von Salpeter und Holzgeist mit Schwefelsäure. Es ist eine bei 66^0 siedende, ätherartig riechende, in höherer Temperatur (150^0) explodirende Flüssigkeit.

Borsäure-Methyläther $\begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \\ CH_3O \end{matrix}\Big> Bo$ entsteht durch die Einwirkung von Borchlorid $BoCl_3$ auf Holzgeist:

$$BoCl_3 + 3\,CH_3OH = (CH_3O)_3Bo + 3\,HCl.$$

Farblose, bei 72° siedende Flüssigkeit, welche durch Wasser in Borsäure und Methylalkohol zerfällt:

$$(CH_3O)_3Bo + 3\,H_2O = 3\,CH_3OH + Bo(OH)_3.$$

Kieselsäure-Methyläther $(CH_3O)_4Si$, aus Siliciumchlorid $SiCl_4$ und Holzgeist dargestellt:

$$4\,CH_3OH + SiCl_4 = (CH_3O)_4Si + 4\,HCl.$$

Es ist eine farblose, ätherartig riechende, bei 124° siedende Flüssigkeit, die mit Wasser erst nach längerer Zeit in Kieselsäure und Holzgeist zerfällt.

Die drei Aether der Phosphorsäure mit Methyl:

$$\begin{matrix} CH_3O \\ HO \\ HO \end{matrix} \!\!>\! PO, \quad \begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \\ HO \end{matrix} \!\!>\! PO \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \\ CH_3O \end{matrix} \!\!>\! PO$$

Methylphosphorsäure, Dimethylphosphorsäure, Phosphorsäure-Methyläther

haben wir bereits erwähnt.

Wir haben bisher alle diejenigen Verbindungen abgehandelt, welche entweder nur ein Kohlenstoffatom enthalten, oder in denen doch die verschiedenen Kohlenstoffatome nicht unter einander verbunden sind, wie z. B. in dem Methyläther $H_3C{-}O{-}CH_3$, oder Trimethylamin $H_3C{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}}{-}CH_3$. Nur zwei Verbindungen haben wir hier schon besprochen, in denen Kohlenstoff an Kohlenstoff gebunden ist, das Cyan $\begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix}$ und das eigentliche Cyanmethyl $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CN \end{matrix}$ oder Acetonitril, um sie nicht aus dem Zusammenhange zu reissen. Jetzt gelangen wir zu der grossen Anzahl von Verbindungen, welche mehrere an einander haftende Kohlenstoffatome enthalten.

Im Grubengas können wir ein Wasserstoffatom durch die Methylgruppe ersetzen, $CH_3{-}CH_3$, so dass wir das Dimethyl erhalten, aus welchem wir dann die Derivate in derselben Weise herzuleiten im Stande sind, wie die Methylverbindungen aus dem Grubengas.

C_2 Gruppe.

Aethylverbindungen.

Kohlenwasserstoffe.

1) Die beiden Kohlenstoffatome haften durch einfache Bindung an einander:

Aethylwasserstoff, Dimethyl, **Aethan** $CH_3{-}CH_3$ oder C_2H_6, entsteht durch die Einwirkung des Wassers auf Zinkäthyl:

$$(C_2H_5)_2Zn + 2\,H_2O = 2\,C_2H_6 + ZnH_2O_2,$$

oder durch Electrolyse der Essigsäure:

$$2\,CH_3{-}COOH = CH_3{-}CH_3 + 2\,CO_2 + H_2.$$

Es ist ein farbloses, mit schwach leuchtender Flamme brennbares Gas. Durch Einwirkung des Chlors wird für Wasserstoff Chlor substituirt:

$$CH_3{-}CH_3 + Cl_2 = \underset{\text{Aethylchlorid}}{CH_3{-}CH_2Cl} + HCl$$

2) Die beiden Kohlenstoffatome haften durch doppelte Bindung an einander:

Aethylen, ölbildendes Gas, $CH_2{=}CH_2$ oder C_2H_4. Es entsteht, wenn Aethylalkohol (1 Th.) mit einem Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure (6 Th.) erhitzt wird:

$$CH_3{-}CH_2OH = CH_2{=}CH_2 + H_2O.$$

Es wird also dem Aethylalkohol 1 Molecül Wasser entzogen.

Farbloses, unangenehm und erstickend riechendes, mit leuchtender Flamme brennbares Gas. Es wirkt giftig. Es verbindet sich direct mit Chlor, Brom und Jod:

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 = CH_2Cl{-}CH_2Cl.$$

Auch mit Sauerstoff ist eine Verbindung bekannt: Aethylenoxyd H_2C-CH_2, welches mit Aldehyd CH_3-CHO isomer ist.
$$\underset{\displaystyle O}{H_2C \diagdown\!\!-\!\!\diagup CH_2}$$

3) Die beiden Kohlenstoffatome haften durch dreifache Bindung an einander:

Acetylen $CH \equiv CH$ oder C_2H_2.

Es entsteht direct aus seinen Elementen, wenn der electrische Funke zwischen Kohlenspitzen in einer Wasserstoffatmosphäre überschlägt. Es entsteht ferner, wenn organische Körper einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt werden, wenn z. B. Grubengas, Alkohol, Aether etc. durch glühende Röhren geleitet werden; endlich wenn organische Körper (Aether, Benzol) mit einer ungenügenden Menge Sauerstoff verbrannt werden. Es ist in kleiner Menge im Leuchtgas enthalten.

Es ist ein farbloses Gas, von starkem, widerlichem Geruch, das mit leuchtender, russender Flamme brennt. Mit nascirendem Wasserstoff verbindet es sich zu Aethylen. Ebenso verbindet es sich direct mit den Halogen, z. B. zu $C_2H_2Cl_2$ etc.

Charakteristisch ist seine Eigenschaft, von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung Cu_2Cl_2, oder Silbernitratlösung $AgNO_3$, absorbirt zu werden. Im ersten Falle bildet sich ein rother Niederschlag, welchem die Zusammensetzung $(C_2H)_2Cu_2$ zukommt, im zweiten Falle ein brauner Niederschlag, welcher die Zusammensetzung $C_2HAg + Ag_2O$ besitzt. Beide Körper explodiren durch Daraufschlagen mit dem Hammer oder durch Erhitzen.

Leitet man Acetylen über geschmolzenes Kalium, so bildet sich unter Wasserstoffentwickelung C_2HK und C_2K_2.

Halogen-Substitutionsproducte des Aethans.

Aethylchlorid, Chloräthyl, CH_3-CH_2Cl oder C_2H_5Cl. Entsteht aus Aethan und Chlor. Es wird durch Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf Aethylalkohol dargestellt, und ist eine bei 12^0 siedende, angenehm riechende Flüssigkeit. Durch Chlor wird es in höhere Chlorsubstitutionsproducte verwandelt. Von den höher substituirten Halogenderivaten des Aethans existiren, wie bereits in der Einleitung (S. 11) auseinandergesetzt worden ist, je nach der Vertheilung der Chloratome in den beiden Kohlenstoffatomen, zwei Reihen isomerer Verbindungen.

Aethylbromid, Bromäthyl, $CH_3{}^-CH_2Br$ oder C_2H_5Br. Es wird dargestellt, indem man Aethylalkohol mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure digerirt, oder indem man in Alkohol, der geschmolzenen Phosphor enthält, allmählig Brom zutropfen lässt.

Farblose, angenehm riechende, bei 41^0 siedende Flüssigkeit.

Aethyljodid, Jodäthyl, $CH_3{}^-CH_2J$ oder C_2H_5J. 1 Theil amorpher Phosphor, 5 Th. Alkohol und 10 Th. Jod, welche allmählig hinzugefügt werden, überlässt man 24 Stunden sich selbst und destillirt dann das Product.

Farblose bei 72^0 siedende Flüssigkeit.

Aethylenchlorid, Elaylchlorid, *Liquor hollandicus, Aethylenum chloratum*, $CH_2Cl{}^-CH_2Cl$ oder $C_2H_4Cl_2$. Entsteht beim Zusammentreffen von Aethylen $CH_2{}^=CH_2$ und Chlor im Sonnenlicht. Man stellt es dar, indem man Chlor und Aethylen zu gleichen Volumen in siedendes Antimonpentachlorid leitet. Angenehm, dem Chloroform ähnlich riechende, bei 85^0 siedende Flüssigkeit. Durch alkoholische Kalilauge wird HCl abgespalten:

$$CH_2Cl{}^-CH_2Cl + KHO = CH_2{}^=CHCl + KCl + H_2O.$$

Damit isomer ist:

Aethylidenchlorid*) $CH_3{}^-CHCl_2$. Es wird erhalten als erstes Product der Einwirkung von Chlor auf Chloräthyl. Farblose, angenehm riechende, bei 60^0 siedende Flüssigkeit.

Monochloräthylenchlorid $CH_2Cl{}^-CHCl_2$ oder $C_2H_3Cl_3$. Es siedet bei 115^0. Durch alkoholische Kalilauge wird ihm ein HCl entzogen:

$$CH_2Cl{}^-CHCl_2 + KHO = CHCl{}^=CHCl + KCl + H_2O.$$

Monochloräthylidenchlorid $CH_3{}^-CCl_3$ oder $C_2H_3Cl_3$. Methylirtes Chloroform. Es siedet bei 75^0. Auch diesem wird durch alkoholische Kalilauge ein HCl entzogen:

$$CH_3{}^-CCl_3 + KHO = CH_2{}^=CCl_2 + KCl + H_2O.$$

Dichloräthylenchlorid $CHCl_2{}^-CHCl_2$ oder $C_2H_2Cl_4$, siedet bei 137^0, wird durch KHO verwandelt in $CHCl{}^=CCl_2$.

Dichloräthylidenchlorid $CH_2Cl{}^-CCl_3$ oder $C_2H_2Cl_4$, siedet bei 102^0. Durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge entsteht aus ihm ebenfalls $CHCl{}^=CCl_2$.

Pentachloräthan $CHCl_2{}^-CCl_3$ oder C_2HCl_5, siedet bei 146^0 und

---

*) Die in freiem Zustande nicht existirende zweiwerthige Atomgruppe $CH_3{}^-CH^=$ ist zum Unterschiede vom Aethylen $CH_2{}^=CH_2$ „Aethyliden" genannt worden.

Perchloräthan $CCl_3{}^-CCl_3$ oder C_2Cl_6, ist das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorid. Es krystallisirt in wohlausgebildeten rhombischen Krystallen, die bei 160° schmelzen und bei 182° sieden. Es zerfällt mit schwach reducirenden Mitteln behandelt (Kaliumsulfhydrat) in C_2Cl_4 und Cl_2. Wir sehen also, dass die höher chlorirten Aethane durch alkoholische Kalilauge HCl abgeben, dass sie in gechlorte Aethylene übergehen.

Vom Aethan sich ableitend, giebt es demnach folgende Chlorsubstitutionsproducte:

Chloräthyl	$CH_3{}^-CH_2Cl$.	Sdp.	12°
Aethylenchlorid	$CH_2Cl^-CH_2Cl$.	Sdp.	85°
Aethylidenchlorid	$CH_3{}^-CHCl_2$.	Sdp.	60°
Monochloräthylenchlorid . .	$CH_2Cl^-CHCl_2$.	Sdp.	115°
Monochloräthylidenchlorid .	$CH_3{}^-CCl_3$.	Sdp.	75°
Dichloräthylenchlorid . . .	$CHCl_2{}^-CHCl_2$.	Sdp.	137°
Dichloräthylidenchlorid . .	$CH_2Cl^-CCl_3$.	Sdp.	102°
Pentachloräthan	$CHCl_2{}^-CCl_3$.	Sdp.	146°
Perchloräthan	$CCl_3{}^-CCl_3$.	Sdp.	182°

Der sogenannte *Aether anaestheticus* ist ein Gemisch von gechlorten Methylchloriden, siedet zwischen 110° und 130° und besteht der Hauptmenge nach aus Tetrachloräthan und Pentachloräthan.

Aethylenbromid $CH_2Br^-CH_2Br$ oder $C_2H_4Br_2$, wird erhalten durch Schütteln von Aethylen mit Brom. Farblose, bei 0° krystallisirende und bei 129° siedende Flüssigkeit.

Aethylidenbromid $CH_3{}^-CHBr_2$, aus Aldehyd C_2H_4O und Phosphorbromid erhalten. Nicht unzersetzt destillirbar.

Aethylenjodid $CH_2J^-CH_2J$ oder $C_2H_4J_2$. Aethylen vereinigt sich mit Jod zu dieser Verbindung. Farblose, schnell roth werdende Krystalle.

Vom Aethylen leiten sich gleichfalls Substitutionsproducte her:

Monochloräthylen $CH_2{}^=CHCl$. Aus Aethylenchlorid durch Kalilösung darstellbar, siedet bei 24°.

Dichloräthylen $CHCl^=CHCl$, aus Monochloräthylidenchlorid, siedet bei 37°.

Trichloräthylen $CHCl^=CCl_2$, siedet bei 87°.

Tetrachloräthylen $CCl_2{}^=CCl_2$, siedet bei 124°. Aus C_2Cl_6 und Kaliumsulfhydrat zu erhalten.

In gleicher Weise sind bromirte und jodirte Producte bekannt, die in analoger Reaction wie die Chloride entstehen.

Hydroxyl-Substitutionsproducte des Aethans.

Aethylalkohol, Alkohol par excellence, **Weingeist,** *Spiritus vini,* $CH_3{}^-CH_2(OH)$ oder C_2H_6O. Der Alkohol bildet den Ausgangspunkt zur Darstellung aller Aethylverbindungen.

Im Grossen wird er gewonnen durch Gährung des Traubenzuckers, die durch den Hefepilz bewirkt wird, und die wir beim Zucker beschreiben werden. Der Traubenzucker zerfällt dabei in Alkohol und Kohlensäure:

$$\underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6} = 2\,C_2H_6O + 2\,CO_2.$$

Man stellt jetzt den Alkohol industriell dar aus Stärkemehl-haltigen Stoffen (Roggen, Reis, Kartoffeln, unter Zusatz von Malz) oder aus Rohrzucker-haltigen Stoffen (Runkelrübenmelasse). Sowohl das Stärkemehl als der Rohrzucker verwandeln sich dabei vorerst in Traubenzucker, beide unter Aufnahme von Wasser:

$$\underset{\text{Stärkemehl}}{C_6H_{10}O_5} + H_2O = \underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6}$$

$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Traubenzucker.}}{2\,C_6H_{12}O_6.}$$

Bei der Gährung des Traubenzuckers bilden sich neben dem Aethylalkohol geringe Mengen von Alkoholen höherer Kohlenstoffreihen, namentlich Amylalkohol, doch stets in verhältnissmässig so geringer Menge, dass wir sie hier bei Aufstellung der Gleichungsformel übergehen können.

Durch Destillation des Gährungsproductes erhält man einen mit Wasser vermischten Alkohol, den man, da sein Siedepunkt tief unter dem des Wassers liegt, in grossen Apparaten sowohl von der grössten Menge des Wassers, als namentlich von den Bestandtheilen, die seinen Geschmack sehr beeinflussen (Alkohole der höheren Kohlenstoffreihen, Fusel), befreit. Man gewinnt so ein Product, welches etwa 95 pCt. Alkohol und 5 pCt. Wasser enthält. In den Gewerben wird dieser Alkohol verwendet.

Um aber daraus absoluten Alkohol darzustellen, lässt man ihn erst längere Zeit (8—14 Tage) über gebranntem Kalk stehen und destillirt ihn dann ab.

So dargestellt bildet der Alkohol eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, die bei 78.5° siedet, bei 15° das spec. Gew. 0.79 besitzt und bei —100° nur dickflüssig, nicht fest wird. Er ist giftig und bewirkt, in die Venen eingespritzt, in kurzer Zeit den Tod. Er besitzt einen brennenden Geschmack, zieht mit Begierde Wasser an, so dass er manchen Salzen das Krystallisationswasser entzieht, z. B. dem Natriumsulfat: $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$. Er ist entzündlich und brennt mit bläulicher, schwach leuchtender Flamme.

Er löst ätherische Oele, Harze, Fette, Brom, Jod, in kleiner Menge Schwefel und Phosphor.

Da in alkoholischen Flüssigkeiten der Gehalt an Alkohol den Werth derselben bedingt, so bestimmt man aus dem specifischen

Gewicht der Flüssigkeit, sobald sie nur aus Alkohol und Wasser besteht, die Menge des ersteren. Man hat Tabellen entworfen, welche für jedes Procent steigenden Alkoholgehaltes das spec. Gew. angeben, also z. B. ein Gemisch von 1 pCt. Alkohol und 99 pCt. Wasser hat das spec. Gew. 0.9985 etc. Da aber der Alkohol mit dem Steigen und Sinken der Temperatur sich stark ausdehnt und zusammenzieht, so ist jene Tabelle nur für eine bestimmte Temperatur giltig, und zwar für 12° R. oder 15° C. Ist die Temperatur des verdünnten Alkohols eine andere, als die angegebene, so hat man den gefundenen Alkoholgehalt auf den bei dieser Temperatur geltenden zurückzuführen. Dazu ist eine neue Tabelle entworfen worden, welche den in dem Temperaturintervall von —10° bis +30° R. gefundenen Werth auf den wahren Werth reducirt. Ein 60procentiger Alkohol zeigt z. B. bei —10° 69 pCt., und bei +30° 52 pCt. Alkohol an. Zur Bestimmung des Alkoholgehaltes mittelst des spec. Gew. sind also beide Tabellen unerlässlich. Enthält die alkoholische Flüssigkeit noch andere Stoffe aufgelöst (wie z. B. das Bier, der Wein etc.), so muss erst etwa die Hälfte der Flüssigkeit abdestillirt, der Gehalt an Alkohol im Destillat bestimmt und auf die ganze Flüssigkeit berechnet werden.

Der Alkohol kann auf synthetischem Wege aus seinen Elementen zusammengesetzt werden.

Lässt man nämlich den electrischen Funken zwischen Kohlepolen durch Wasserstoff schlagen, so verbindet sich der Kohlenstoff mit dem Wasserstoff zu Acetylen $CH \equiv CH$, dieses vereinigt sich mit Wasserstoff zu Aethylen $CH_2{=}CH_2$, welches mit Schwefelsäure sich verbindet zu Aethylschwefelsäure:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2SO_4 = CH_3{-}CH_2HSO_4.$$

Die Aethylschwefelsäure endlich wird durch Kalilauge in Alkohol übergeführt:

$$CH_3{-}CH_2HSO_4 + 2\,KHO = CH_3{-}CH_2OH + K_2SO_4 + H_2O.$$

Der Aethylalkohol verbindet sich mit verschiedenen Salzen zu krystallisirenden Verbindugen. Die Alkalimetalle, K, Na etc. lösen sich darin unter Wasserstofftentwickelung auf und bilden Kaliumalkoholat, Natriumalkoholat etc. Setzt man concentrirte Schwefelsäure zu Aethylalkohol, so erwärmt er sich stark und bildet die Aethylschwefelsäure:

$$C_2H_6O + H_2SO_4 = C_2H_5HSO_4 + H_2O,$$

welche mit den Metallen Salze bildet. Mit Wasser gekocht, wird sie zu Schwefelsäure und Alkohol zersetzt:

$$C_2H_5HSO_4 + H_2O = C_2H_5 . OH + H_2SO_4.$$

Ebenso zerfallen ihre Salze beim Kochen mit Wasser in primäre Sulfate und Alkohol, z. B.

$$C_2H_5KSO_4 + H_2O = C_2H_5OH + KHSO_4.$$

(Vergl. übrigens Methylalkohol.)

Isomer mit der Aethylschwefelsäure ist die Isäthionsäure $\begin{array}{l}CH_2(OH)\\ | \\ CH_2\,HSO_3\end{array}$, welche man aus Aethylen, Aether oder Alkohol mit Schwefelsäureanhydrid und darauf folgendes Kochen mit Wasser erhält. Ihre Salze sind leicht krystallisirbar. Sie ist eine Sulfosäure, d. h. in ihr ist der Schwefel der Gruppe SO_3H direct mit Kohlenstoff verbunden. Das isäthionsaure Ammonium $\begin{array}{l}CH_2(OH)\\ | \\ CH_2SO_3NH_4\end{array}$ verliert beim Erhitzen auf 200° die Elemente des Wassers und es entsteht eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_2H_7NSO_3$, das Taurin $\begin{array}{l}CH_2(NH_2)\\ | \\ CH_2SO_3H\end{array}$. Das Taurin kommt auch in der Natur vor und ist das Zersetzungsproduct einer in der Galle enthaltenen hochconstituirten Säure, der Choleïnsäure. Es bildet farblose, durchsichtige, sechsseitige, säulenförmige Krystalle, die in Wasser löslich, in Alkohol und Aether unlöslich sind. Es ist gegen Säuren sehr beständig, mit Kalilauge gekocht, wird es jedoch zersetzt. Durch salpetrige Säure wird es wieder in Isäthionsäure verwandelt:

$$\begin{array}{l}CH_2NH_2\\ | \\ CH_2SO_3H\end{array} + HNO_2 = \begin{array}{l}CH_2(OH)\\ | \\ CH_2SO_3H\end{array} + H_2O + N_2.$$

Mit dem Taurin isomer ist die Verbindung von Aldehyd mit Schwefligsäure-Ammoniak $SO_2 . NH_3$:

$$\begin{array}{l}CH_3\\ | \\ CH \left\langle \begin{array}{l}NH_2\\ SO_3H\end{array}\right.\end{array}.$$

Chlorkalk verwandelt den Alkohol in Chloroform $CHCl_3$. Chlor in Alkohol geleitet bildet Chloral C_2HCl_3O.

Durch oxydirende Substanzen wird der Alkohol in Aldehyd und Essigsäure übergeführt. Nebenbei entsteht ein Körper, der Acetal genannt worden ist und den wir bei der Beschreibung des Aldehyds näher kennen lernen werden.

Mit den Säuren giebt der Alkohol die zusammengesetzten Aether; z. B.

1) Salpetersäure-Aethyläther $C_2H_5O . NO_2$, darstellbar durch Destillation eines Gemisches von 1 Vol. Alkohol und 2 Vol. Salpetersäure (1.4 spec. Gew.) unter Zusatz einer geringen Menge Harnstoff (zur Vermeidung der Bildung von salpetriger Säure). Farblose, bei 86° siedende Flüssigkeit. 2) Salpetrigsäure-Aethyläther, durch Einleiten von salpetriger Säure in Alkohol zu erhalten. Wird ein Gemisch von Alkohol und Salpetersäure ohne Zusatz von Harnstoff der Destillation unterworfen, so erhält man ebenfalls vorzugsweise Salpetrigsäure-Aethyläther, weil durch die reducirende Kraft des Alkohols die Salpetersäure zuerst in salpetrige

Säure übergeführt wird, und diese alsdann auf den noch unveränderten Alkohol einwirkt.

Durch Destillation von Alkohol mit Salpetersäure bereitet, ist der officinelle *Spiritus aetheris nitrosi* nichts anderes als eine Auflösung von Salpetrigsäure-Aethyläther in Alkohol.

Es ist eine farblose, bei 16.5° siedende, angenehm riechende, und in 40 Theilen Wasser lösliche Flüssigkeit.

Aether, auch Schwefeläther genannt, *Aether sulfuricus*, $C_2H_5{}^-O^-C_2H_5$ oder $C_4H_{10}O$.

Die allgemeine Bildungsweise der Aether ist beim Methylalkohol besprochen worden. Der Aethyläther wird dargestellt, indem man 9 Th. Schwefelsäure mit 5 Th. Alkohol von 90 pCt. auf 135° bis 140° erhitzt. Der Apparat ist so eingerichtet, dass man continuirlich Alkohol zufliessen lassen kann, weil bei dem Aetherbildungsprocess die Schwefelsäure sich stets regenerirt. Zuerst bildet sich nämlich Aethylschwefelsäure:

$$C_2H_6O + H_2SO_4 = C_2H_5HSO_4 + H_2O.$$

Die Aethylschwefelsäure zersetzt sich mit einem zweiten Molecül Alkohol bei 140° in Aether und freie Schwefelsäure, in analoger Reaction, wie sie durch Wasser in Alkohol und Schwefelsäure zerlegt wird:

$$C_2H_5HSO_4 + HOH = C_2H_5OH + H_2SO_4,$$
$$C_2H_5HSO_4 + C_2H_5OH = C_2H_5 . OC_2H_5 + H_2SO_4.$$

Das Wasser und der Aether destilliren bei dieser Temperatur ab, es bleibt also stets concentrirte Schwefelsäure zur Zersetzung neuer Mengen Alkohols.

Der Aether wird durch Waschen mit Wasser von mit übergerissenem Alkohol, und durch gebrannten Kalk von Feuchtigkeit befreit; er ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Spec. Gew. bei 0° = 0.736. Er siedet bei 35°. Er ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme.

Der Aether ist mit Alkohol mischbar, löslich in 18 Th. Wasser, und löst seinerseits $^1/_{36}$ seines Volums Wasser. Er bewirkt eingeathmet Trunkenheit, dann Besinnungslosigkeit und Empfindungslosigkeit; man hat ihn deshalb vor Anwendung des Chloroforms zur Hervorbringung von Unempfindlichkeit bei schmerzhaften Operationen angewendet.

Chlor wirkt auf den Aether ein und substituirt Wasserstoff. Man erhält so:

Dichloräther	$C_4H_8Cl_2O$
Tetrachloräther	$C_4H_6Cl_4O$
Perchloräther	$C_4Cl_{10}O$.

Dem Dichloräther kommt die Formel zu:

$$\begin{matrix} CHCl_2{-}CH_2 \\ CH_3{-}CH_2 \end{matrix} \Big\rangle O.$$

Lässt man methylschwefelsaures Kalium oder Jodmethyl und Natriumäthylat auf einander wirken, so erhält man den Zwischenkörper zwischen Methyläther und Aethyläther, den Methyläthyläther $C_2H_5{-}O{-}CH_3$ oder C_3H_8O. Er siedet bei $+12^0$ und ist in seinen Eigenschaften dem Aethyläther analog. Es ist ein Beispiel eines gemischten Aethers (S. 26).

Aldehyd, Acetaldehyd, $CH_3{-}CHO$ oder C_2H_4O. Der Aldehyd entsteht bei der Oxydation des Alkohols. Er wird dargestellt durch Einwirkung der Chromsäure auf Alkohol.

Jetzt erhält man ihn in unreinem Zustande aus den Spiritusraffinerien als sog. Vorlauf. Bei der Rectification des Alkohols müssen einige noch nicht näher untersuchte Bestandtheile des Rohspiritus, welche ausser dem Fusel demselben einen unangenehmen Geruch verleihen, durch Oxydation zerstört werden. Man lässt daher den Rohspiritus eine Reihe von Kohlenfiltern passiren, wobei die in den Kohleporen condensirte Luft oxydirend wirkt. Zugleich wird aber ein Theil des Alkohols oxydirt und dieser Theil geht dann bei der Destillation zuerst über und wird getrennt aufgefangen. Aus dem Vorlauf wird der Aldehyd durch fractionirte Destillation gewonnen.

Der Aldehyd ist eine farblose, leicht bewegliche, erstickend riechende Flüssigkeit, von 0.8 spec. Gew., die bei 21^0 siedet. Er ist mit Wasser und Alkohol unter Erwärmung mischbar, in Aether in allen Verhältnissen löslich. Er ist entzündlich.

Charakteristik der Aldehyde.

1) Die Aldehyde wirken reducirend, weil sie sich leicht zu den entsprechenden Säuren oxydiren. So zersetzen sie Silbersalze und erzeugen metallisches Silber. Da aber diese Reduction ohne Gasentwickelung stattfindet, so legt sich das Silber als spiegelnder Ueberzug an die Wände des Glases an. Die Aldehyde erzeugen einen sog. Silberspiegel.

2) Die sauren schwefligsauren Alkalien geben mit den Aldehyden schwer lösliche krystallinische Verbindungen:

$$C_2H_4O + NaHSO_3 = C_2H_4O \,.\, NaHSO_3.$$

3) Durch Kali- oder Natronlauge werden sie verharzt (Aldehydharz).

4) Die Aldehyde entstehen aus den entsprechenden Säuren, wenn deren Salze mit einem ameisensauren Salz destillirt werden:

$$\underset{\text{essigsaures Natrium}}{CH_3{}^-COONa} + \underset{\text{ameisens. Natrium}}{HCOONa} = \underset{\text{Aldehyd}}{CH_3{}^-CHO} + Na_2CO_3.$$

5) Die Aldehyde gehen leicht in die Säuren über:

$$C_2H_4O + O = C_2H_4O_2.$$

6) Die Aldehyde gehen mit nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam) in ihre Alkohole über:

$$C_2H_4O + H_2 = C_2H_6O.$$

7) Die Aldehyde polymerisiren sich leicht.

Leitet man in eine ätherische Lösung von Aldehyd Ammoniakgas, so bildet sich

Aldehydammoniak $CH_3{}^-CH\langle{}^{OH}_{NH_2}$ oder C_2H_7NO.

$$C_2H_4O + NH_3 = C_2H_7NO.$$

In Rhomboëdern krystallisirende, bei 100° destillirende Substanz, aus welcher durch Säuren wieder Aldehyd erzeugt wird.

Durch Schwefelwasserstoff entsteht aus dem Aldehydammoniak das Thialdin $C_6H_{13}NS_2$:

$$3\,C_2H_7NO + 3\,H_2S = C_6H_{13}NS_2 + (NH_4)_2S + 3\,H_2O.$$

Mit Kalilauge behandelt verwandelt sich der Aldehyd in eine gelbe harzige Masse, Aldehydharz.

Der Aldehyd geht durch Schwefelwasserstoff in den Sulfaldehyd über.

Der Aldehyd polymerisirt sich in zwei Modificationen: 1) Paraldehyd, welcher durch Zusammenlagerung dreier Molecüle Aldehyd entsteht: $3\,C_2H_4O = C_6H_{12}O_3$; farblose, in der Winterkälte fest werdende, bei 12° schmelzende, bei 125° siedende Flüssigkeit von ätherischem Geruch. 2) Metaldehyd, der wahrscheinlich durch Zusammenlagerung von sechs Molecülen Aldehyd entsteht: $6\,C_2H_4O = C_{12}H_{24}O_6$; bei

120^0 sublimirende Prismen, die nicht schmelzen. Er geht bei 180^0 in gewöhnlichen Aldehyd über.

Mit einer Spur Salzsäure bei 100^0 digerirt, geht der Aldehyd unter Ausscheidung eines Molecüls Wasser aus 2 Molecülen Aldehyd in einen condensirten Aldehyd über, den Crotonaldehyd C_4H_6O.

$$2\ C_2H_4O - H_2O = C_4H_6O.$$

Der Aldehyd ist, wie wir es beim Methylaldehyd bereits entwickelt haben, das Zersetzungsproduct des unbeständigen und daher beim Entstehen zerfallenden Körpers $CH_3CH\langle^{OH}_{OH}$

$$CH_3{-}CH\langle^{OH}_{OH} - H_2O = CH_3{-}CHO.$$

Wenn nun auch dieser Körper, welcher Aethylidendihydroxyl zu benennen wäre, nicht beständig und daher nicht gekannt ist, so sind doch Derivate von ihm bekannt. Das Aldehydammoniak ist z. B. das Amid desselben: $CH_3{-}CH\langle^{OH}_{NH_2}$. Ferner ist bekannt der Aethyläther desselben $CH_3{-}CH\langle^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$ oder $C_6H_{14}O_2$, das Acetal. Es entsteht mit dem Aldehyd zugleich bei der Oxydation des Alkohols, ist eine farblose, ätherisch riechende, bei 104^0 siedende Flüssigkeit. Auch der Essigäther desselben ist dargestellt worden:

$$CH_3{-}CH\langle^{O\,.\,C_2H_3O}_{O\,.\,C_2H_3O} = C_6H_{10}O_4.$$

Vom Aldehyd leitet sich als dreifach chlorirtes Substitutionsproduct her das

Chloral $CCl_3{-}CHO$ oder C_2HCl_3O. Es wird erhalten durch Einleiten von Chlor in 98procentigen Alkohol. Durch die Einwirkung des Chlors geht der Alkohol zunächst in Aldehyd über:

$$C_2H_6O + Cl_2 = C_2H_4O + 2\,HCl,$$

und dieser wird dann weiter chlorirt:

$$C_2H_4O + 3\,Cl_2 = C_2HCl_3O + 3\,HCl.$$

Das Chloral ist eine farblose, eigenthümlich riechende, bei 94^0 siedende Flüssigkeit, die mit Begierde Wasser anzieht. Mischt man Chloral mit Wasser, so entsteht unter bedeutender Temperaturerhöhung das

Chloralhydrat, $CCl_3{-}CH^{OH}_{OH}$ oder $C_2HCl_3O + H_2O$. Es ist eine in weissen Nadeln krystallisirende Verbindung, die

bei der Destillation theilweise wieder zerfällt in Chloral und Wasser. Es wird in der jüngsten Zeit vielfach als schlafbringendes Mittel benutzt.

Mit Alkohol verbindet sich das Chloral gleichfalls und bildet das

Chloralalkoholat $CCl_3{-}CH^{OH}_{OC_2H_5}$ oder $C_2HCl_3O + C_2H_6O$, eine schön krystallisirende Verbindung.

Durch Alkalien wird das Chloral in Chloroform und Ameisensäure zersetzt:

$$CCl_3{-}CHO + KHO = CCl_3H + CHKO_2.$$

Die Leichtigkeit, mit welcher durch Alkalien diese Erzeugung von Chloroform statthat, ist wahrscheinlich der Grund seiner hypnotischen Wirkung. Das Blut reagirt nämlich alkalisch, enthält also freies Alkali, und es ist das im Blute sich bildende Chloroform aus dem Chloral, welches auf den Organismus wirkt.

Das Chloral verhält sich in seinen Reactionen wie ein Aldehyd. Es verbindet sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallinischen Verbindungen, es reducirt Silberlösung, es wird zu Trichloressigsäure oxydirt u. s. f.

$$CCl_3{-}CHO + O = \underset{\text{Trichloressigsäure.}}{CCl_3{-}CO_2H.}$$

Das Chloral vereinigt sich direct mit Blausäure zu Chloralcyanhydrat $CCl_3{-}CH\langle^{OH}_{CN} = CCl_3{-}CHO + HCN.$

Durch Einwirkung von Brom auf Alkohol entsteht das Bromal $CBr_3{-}CHO$, eine durchdringend riechende, bei 172° siedende Flüssigkeit, die durch Alkalien zu Bromoform $CHBr_3$ und Ameisensäure zersetzt wird, mit Wasser sich zu Bromalhydrat verbindet und in chemischer Beziehung vollständig dem Chloral analog ist.

Essigsäure, *Acidum aceticum*, $CH_3{-}COOH$ oder $C_2H_4O_2$. Wie der Aethylalkohol der wichtigste aller Alkohole ist, so ist die Essigsäure die wichtigste aller organischen Säuren. Sie findet sich in manchen Pflanzensäften (als Kali- und Kalksalz), in den Drüsensäften etc. Sie entsteht durch Oxydation des Alkohols und des Aldehyds, durch Destillation des Holzes, ferner durch Behandlung des Cyanmethyls (Acetonitril) mit Kalilauge:

$$CH_3{-}CN + KHO + H_2O = CH_3{-}COOK + NH_3.$$

Im Grossen wird sie dargestellt:

1) Aus Alkohol. Man lässt 8—10procentigen Weingeist über mit Essig angefeuchtete Buchenholzspähne, welche in grossen Fässern eingepresst sich befinden, langsam tropfen und durch die Spähne rieseln, wobei er der oxydirenden Wirkung der Luft einen grossen Raum darbietet. Die Fässer haben nahe am unteren und am oberen Boden, welcher siebartig durchbohrt ist, je eine Reihe von Löchern, um der atmosphärischen Luft die Circulation zu gestatten. Die Temperatur in den Räumen, in welchen die Essig bildenden Fässer (Essigbilder) stehen, wird auf 24—30° erhalten. Man lässt den Alkohol zur vollständigen Oxydation mehrmals die Fässer passiren.

2) Aus Holz. Holzessig, *Acetum pyrolignosum*. Holz wird in Cylindern zur Rothgluth erhitzt. Es entstehen gasförmige (Leuchtgas, Holzgas), wässerige und theerige Producte. Die wässerigen Producte enthalten neben anderen Bestandtheilen Essigsäure und Methylalkohol: sie werden mit Kalk gesättigt, zur Trockene destillirt, der Destillationsrückstand (essigsaurer Kalk) mit einer Säure zersetzt und die frei gewordene Essigsäure abdestillirt.

Ausserdem wird sie noch aus Wein (Weinessig) und verschiedenen Obstsorten (Obstessig) dargestellt.

Die absolute Essigsäure, Eisessig, *Acidum aceticum glaciale*, ist bei niederer Temperatur fest und schmilzt bei 17°. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie eine farblose, stechend riechende, auf der Haut Blasen erzeugende Flüssigkeit, die bei 118° siedet, das spec. Gew. 1.0553 besitzt, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar ist, stark sauer reagirt und Kohlensäure aus ihren Verbindungen austreibt. Sie ist einbasisch und bildet Salze und Aether.

Um in einer verdünnten Essigsäure (dem Essig) den Gehalt an absoluter Essigsäure zu messen, kann das specifische Gewicht derselben nicht benutzt werden, weil eine Säure von 96 pCt. dasselbe specifische Gewicht besitzt, wie eine von 70 pCt.

Man bestimmt daher den Gehalt des Essigs an Essigsäure, indem man die Säure mit einer verdünnten Natronlauge, deren Gehalt an Natriumhydrat bekannt ist, genau neutralisirt, man titrirt sie.

Die Essigsäure bildet Salze, von denen hervorzuheben sind:

1) das Kaliumsalz, Kaliumacetat, *Kali aceticum*, $C_2H_3O_2K$, durch Auflösen von Kaliumhydrat oder Kaliumcarbonat in Essigsäure erhalten, ist ein weisses, an der Luft zerfliessliches Pulver.

2) Das Natriumsalz, Natriumacetat, *Natrum aceticum*, $C_2H_3O_2Na + 3H_2O$. Es wird durch Auflösen von Natriumhydrat oder Natriumcarbonat in Essigsäure bis zur Neutralisation, d. h. bis weder rothes Lakmuspapier blau, noch blaues roth gefärbt wird, erhalten. Es krystallisirt mit 3 Molecülen Wasser in prismatischen,

an der Luft verwitternden Krystallen, die bei 100° schmelzen, ihr Krystallwasser verlieren und dadurch wieder fest werden. Das wasserfreie Natriumacetat schmilzt wieder bei 300°.

3) Zinkacetat, *Zincum aceticum* $(C_2H_3O_2)_2Zn + 3H_2O$ durch Auflösen von Zinkcarbonat in Essigsäure erhalten, bildet farblose, rhombische, fettig anzufühlende Krystalle, die nach Essigsäure riechen. Leicht in Wasser löslich.

4) Bleiacetat, Bleizucker, *Plumbum aceticum*, $(C_2H_3O_2)_2Pb + 3H_2O$, wird durch Auflösen von Bleioxyd in verdünnter Essigsäure erhalten, und ist in 1½ Theilen Wasser löslich. Es besitzt einen süsslichen, hinterher widerlich metallischen Geschmack. Es ist ein starkes Gift. In Bleiacetatlösung lösen sich noch 2 Molecüle Bleioxyd auf und man erhält eine Verbindung:

$$(C_2H_3O_2)_2Pb + 2PbO,$$

Bleiessig, *Plumbum subaceticum* genannt, ebenfalls in Wasser löslich.

5) Kupferacetat, destillirter Grünspahn, *Cuprum aceticum*, $(C_2H_3O_2)_2Cu + H_2O)$. Wird erhalten durch Auflösen von Kupferoxyd in Essigsäure und bildet dunkelgrüne, prismatische, ekelhaft schmeckende Krystalle, leicht löslich in Wasser. Der gewöhnliche Grünspahn, *Aerugo*, *Cuprum subaceticum*, entspricht in seiner Zusammensetzung dem Bleiessig.

Silberacetat, $C_2H_3O_2Ag$, wird als weisser Niederschlag erhalten, wenn Silbernitrat und Natriumacetat in concentrirteren Lösungen zusammengebracht werden. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, aus welchem es in langen, biegsamen Nadeln krystallisirt.

Essigsäure-Aethyläther, Essigäther, *Aether aceticus:* $CH_3{}^-COO^-C_2H_5$ oder $C_4H_8O_2$.

6 Th. Natriumacetat werden mit einem Gemisch von Alkohol (3.6 Th.) und Schwefelsäure (9 Th.) übergossen und nach einiger Zeit destillirt.

Der Essigäther ist eine farblose, erfrischend riechende, bei 74° siedende, leicht brennbare Flüssigkeit, die mit Alkohol und Aether mischbar ist und sich in 7 Theilen Wasser löst. Er besitzt einen brennenden Geschmack.

Charakteristik der Aether der organischen Säuren.

Diese besondere Art der zusammengesetzten Aether entsteht entweder durch directe Einwirkung der Säure auf den Alkohol, oder durch Einwirkung eines Salzes der Säure auf das Chlorid, Bromid oder Jodid eines Kohlenwasserstoffes:

$$C_2H_5Br + \underset{\text{Natriumacetat}}{CH_3COONa} = CH_3COOC_2H_5 + NaBr,$$

oder durch Einwirkung des sauren Schwefelsäure-Aethers auf ein Salz der organischen Säure:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5O\\HO\end{matrix}\right\rangle SO_2 + CH_3COONa = CH_3COOC_2H_5 + \left.\begin{matrix}NaO\\HO\end{matrix}\right\rangle SO_2.$$

Aethylschwefelsäure

Nur ist es in den meisten Fällen nicht nöthig, diesen sauren Schwefelsäure-Aether vorher rein darzustellen, sondern man mischt den Alkohol mit Schwefelsäure und dem Salz der organischen Säure und unterwirft das Gemenge der Destillation. (Das ist auch die übliche Darstellungsmethode des Essigäthers.) Endlich kann man die zusammengesetzten Aether so darstellen, dass man den Alkohol mit der organischen Säure vermischt und gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung durchleitet. Hierbei bildet wahrscheinlich das durch Einwirkung der Salzsäure auf den Alkohol entstehende Chlorid das Zwischenproduct zur Erzeugung des Aethers.

Die zusammengesetzten Aether werden durch Kochen mit Alkalien zerlegt in den Alkohol und das Salz der Säure:

$$\underset{\text{Essigäther}}{CH_3{}^{-}COO.C_2H_5} + NaHO = \underset{\text{Natriumacetat}}{CH_3{}^{-}COONa} + \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_5OH}.$$

Die Leichtigkeit, mit welcher aus einem Halogensubstitut der Kohlenwasserstoffe und einem Salz einer organischen Säure der zusammengesetzte Aether sich bildet, und die Leichtigkeit, mit welcher der so entstandene Aether durch Kochen mit Alkalien den betreffenden Alkohol liefert, giebt eine vortreffliche Methode an die Hand, um aus einem Chlorid oder Bromid etc. den Alkohol darzustellen.

Man digerirt das Chlorid etc. mit Natriumacetat oder Silberacetat, und erhält den Essigäther, welcher mit Kalilauge gekocht, den Alkohol liefert. Z. B.:

$$\underset{\text{Chloräthyl}}{CH_3{}^{-}CH_2Cl} + \underset{\text{Natriumacetat}}{CH_3{}^{-}COONa} = \underset{\text{Essigsäureäthyläther}}{CH_3{}^{-}COO.CH_2{}^{-}CH_3} + NaCl$$

$$\underset{\text{Essigsäureäthyläther}}{CH_3{}^{-}COO^{-}CH_2{}^{-}CH_3} + KHO = \underset{\text{Kaliumacetat}}{CH_3{}^{-}COOK} + \underset{\text{Alkohol}}{CH_3{}^{-}CH_2OH}.$$

Die zusammengesetzten Aether geben mit Ammoniak in entsprechender Reaction die Säureamide und Alkohole:

$$CH_3{}^{-}COOC_2H_5 + NH_3 = CH_3{}^{-}CONH_2 + C_2H_5OH.$$

Wird die Essigsäure mit Phosphorchlorid PCl_3 behandelt, so tauscht sie OH gegen Cl aus und es entsteht das Acetylchlorid $CH_3{}^{-}COCl$.

$$3\,CH_3{}^{-}COOH + PCl_3 = 3\,CH_3{}^{-}COCl + PH_3O_3.$$

Es ist eine farblose, leicht bewegliche, bei 55° siedende, stechend riechende, und an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit.

Das Acetylchlorid ist unser erstes Beispiel eines Säurechlorids. Die Säurechloride tauschen sehr leicht ihr Chlor gegen andere Elemente oder Atomgruppen aus. Sie werden alle durch Wasser zersetzt, indem die Säure regenerirt wird:

$$CH_3COCl + HHO = CH_3COOH + HCl.$$

Schon die Feuchtigkeit der Luft zersetzt sie allmählig. Beim Zusammentreffen mit einem Alkohol lassen sie den betreffenden zusammengesetzten Aether entstehen:

$$CH_3 . COCl + CH_3OH = \underset{\text{Essigsäure-Methyläther}}{CH_3 . CO . OCH_3} + HCl.$$

Ammoniak erzeugt sofort aus ihnen das Säureamid:

$$CH_3{}^-COCl + 2NH_3 = CH_3{}^-CONH_2 + NH_4Cl.$$

Mit den Salzen der organischen Säuren liefern sie die Anhydride:

$$CH_3{}^-COCl + CH_3{}^-COONa = \underset{\text{Essigsäureanhydrid}}{CH_3{}^-CO{}^-O{}^-CO{}^-CH_3} + NaCl.$$

Acetamid $CH_3{}^-CO(NH_2)$. Das Acetamid wird auch erhalten durch Einwirkung von Ammoniak auf Essigäther und durch Destillation von essigsaurem Ammonium:

$$CH_3{}^-COO(NH_4) = CH_3{}^-CO(NH_2) + H_2O.$$

Endlich erhält man Acetamid durch mehrtägiges Erhitzen von Essigsäure mit Sulfocyankalium. Zuerst bildet sich natürlich essigsaures Kalium und Sulfocyansäure, und diese wirkt auf die noch unverbundene Essigsäure:

$$CH_3{}^-COOH + HCSN = \underset{\text{Acetamid}}{CH_3{}^-CO} . (\underset{}{NH_2} + \underset{\text{Kohlenoxysulfid}}{COS})$$

Das Acetamid ist eine farblose, krystallisirende Substanz, die bei 78° schmilzt und bei 222° siedet. Es ist in Wasser und Alkohol löslich. Phosphorsäureanhydrid verwandelt es durch Entziehung von H_2O in Acetonitril (Cyanmethyl)

$$CH_3{}^-CO(NH_2) - H_2O = CH_3{}^-CN.$$

Erhitzt man Essigsäure mit Acetonitril, so erhält man Diacetamid $\begin{matrix} CH_3{}^-CO \diagdown \\ CH_3{}^-CO - N \\ H \diagup \end{matrix}$, welches dem Acetamid sehr ähnlich ist:

$$CH_3{}^-CN + CH_3{}^-COOH = \begin{matrix} CH_3{}^-CO \\ CH_3{}^-CO \\ H \end{matrix}\Big\rangle N.$$

Erhitzt man Essigsäureanhydrid (s. unten) mit Acetonitril, so entsteht Triacetamid $\begin{matrix} CH_3{}^-CO \\ CH_3{}^-CO \\ CH_3{}^-CO \end{matrix}\Big\rangle N$, ebenfalls eine dem Acetamid sehr ähnliche Substanz.

$$CH_3{}^-CN + \begin{matrix} CH_3{}^-CO \\ CH_3{}^-CO \end{matrix}\Big\rangle O = \begin{matrix} CH_3{}^-CO \\ CH_3{}^-CO \\ CH_3{}^-CO \end{matrix}\Big\rangle N.$$

Wenn Acetylchlorid und Natriumacetat zusammen destillirt werden, so bildet sich Chlornatrium und

Essigsäureanhydrid $\begin{matrix} CH_3{}^-CO \\ CH_3{}^-CO \end{matrix}\Big\rangle O$. Farblose, der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, welche bei 138° siedet. Sie wird durch Wasser, in dem sie anfangs untersinkt, allmählich zersetzt zu Essigsäure:

$$\begin{matrix} CH_3{}^-CO \\ CH_3{}^-CO \end{matrix}\Big\rangle O + H_2O = 2\,CH_3{}^-COOH.$$

Durch Bariumsuperoxyd (BaO_2) wird das Essigsäureanhydrid in Acetylsuperoxyd $\begin{matrix} CH_3{}^-CO{}^-O \\ CH_3{}^-CO{}^-O \end{matrix} = C_4H_6O_4$ übergeführt. Ein zähflüssiges Oel, das stark oxydirend wirkt und beim Erhitzen explodirt.

Leitet man Chlor in Essigsäure, so wird der Wasserstoff des Methyls durch Chlor ersetzt, man erhält so:

1) Monochloressigsäure $CH_2Cl{}^-COOH$, eine krystallinische, bei 62° schmelzende, zerfliessende Masse, die bei 187° siedet, krystallisirende Salze bildet und ihr Chlor gegen andere einwerthige Atomgruppen auszutauschen im Stande ist.

2) Dichloressigsäure $CHCl_2{}^-COOH$, eine leicht schmelzbare, krystallinische, bei 195° siedende Masse, und

3) Trichloressigsäure $CCl_3{}^-COOH$ (auch durch Oxydation des Chlorals zu erhalten). Sie bildet eine krystallinische, zerfliessliche Masse, die bei 200° siedet. Durch Kalilauge wird sie zersetzt in Chloroform und Kaliumcarbonat:

$$CCl_3{}^-COOH + 2\,KHO = CCl_3H + K_2CO_3 + H_2O$$

Schwefelsäureanhydrid verwandelt die Essigsäure in Sulfoessigsäure $CH_2(SO_3H){}^-COOH$, eine krystallisirende, leicht lösliche, zweibasische Säure.

Wir haben bisher nur diejenigen sauerstoffhaltigen Derivate des Aethans betrachtet, in denen der Wassserstoff der zweiten CH_3⁻Gruppe noch erhalten oder allenfalls durch Chlor ersetzt ist. Tritt dagegen an die Stelle von Wasserstoff Hydroxyl, so entstehen Körper, die, je nachdem ein, zwei oder alle drei H durch OH vertreten sind, Alkohole, Aldehyde, Säuren sind.

Ist in jedem der beiden CH_3 Gruppen des Aethans ein H durch OH ersetzt, so entsteht der Körper $CH_2(OH){-}CH_2(OH)$, welcher natürlich alkoholische Eigenschaften besitzt, ein Doppelalkohol gleichsam ist. In der C_3, C_4 und C_5 Reihe sind solche Doppelalkohole gleichfalls bekannt, sie heissen Glycole.

In ihnen sind zwei durch Kohlenwasserstoffreste etc. vertretbare Wasserstoffatome vorhanden. Für das Aethylglycol $\begin{array}{l}CH_2(OH)\\|\\CH_2(OH)\end{array}$ z. B. ist sowohl der Monäthyläther als auch der Diäthyläther: $\begin{array}{l}CH_2(OC_2H_5)\\|\\CH_2(OH)\end{array}$ und $\begin{array}{l}CH_2(OC_2H_5)\\|\\CH_2(OC_2H_5)\end{array}$

der Monacetyläther und der Diacetyläther:

$$\begin{array}{l}CH_2(O\,.\,C_2H_3O)\\|\\CH_2(OH)\end{array} \text{ und } \begin{array}{l}CH_2(OC_2H_3O)\\|\\CH_2(OC_2H_3O)\end{array};$$

u. s. f. dargestellt worden.

Aethylglycol $CH_2(OH){-}CH_2(OH)$ oder $C_2H_6O_2$. Es enthält also ein O mehr als der Alkohol. Das Aethylglycol wird aus dem Aethylenjodid dargestellt.

Man digerirt Aethylenjodid mit Silberacetat und erhält so den Essigsäure-Glycoläther:

$$CH_2J{-}CH_2J + 2\,Ag\,C_2H_3O_2 = \begin{array}{l}CH_2(C_2H_3O_2)\\|\\CH_2(C_2H_3O_2)\end{array} + 2\,AgJ.$$

Der Essigsäure-Glycoläther wird alsdann durch Kochen mit Kalilauge in Glycol übergeführt:

$$\underset{\text{Glycolacetat}}{\begin{array}{l}CH_2(C_2H_3O_2)\\|\\CH_2(C_2H_3O_2)\end{array}} + \begin{array}{l}KHO\\KHO\end{array} = \underset{\text{Glycol}}{\begin{array}{l}CH_2(OH)\\|\\CH_2(OH)\end{array}} + \underset{\text{Kaliumacetat.}}{\begin{array}{l}C_2H_3O_2K\\C_2H_3O_2K\end{array}}$$

Es ist eine farb- und geruchlose, zähe Flüssigkeit, welche bei 197^0 siedet. Mit Salzsäure digerirt entsteht $CH_2Cl{-}CH_2(OH)$

Glycolchlorhydrin, welches seinerseits durch Kalilauge zu Aethylenoxyd $CH_2{-}CH_2$ zersetzt wird:
$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH_2}$$

$$CH_2Cl{-}CH_2OH + KHO = \underset{\text{Aethylenoxyd}}{C_2H_4O} + KCl + H_2O.$$

Neben dem Aethylglycol entstehen zugleich sog. Polyäthylglycole, deren Constitution folgende ist:

Diäthylglycol

$$C_4H_8(OH)_2 = CH_2(OH){-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_2(OH)$$

Triäthylglycol $C_6H_{12}(OH)_2$

$$= CH_2(OH){-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_2(OH) \text{ etc.}$$

Diese Polyglycole stehen demnach zum Glycol selbst in demselben Verhältniss, wie der gewöhnliche Aether zum Aethylalkohol.

Die von dem Glycol sich ableitende Säure ist die Glycolsäure $CH_2(OH){-}COOH$ oder $C_2H_4O_3$. Sie wird dargestellt durch Kochen von Monochloressigsäure mit einem Alkali:

$$CH_2Cl{-}COOH + NaOH = CH_2(OH){-}COOH + NaCl.$$

Sie kann ferner durch Oxydation des Aethylglycols in derselben Weise erhalten werden, wie die Essigsäure aus dem Alkohol.

Man ersieht aus der Formel der Glycolsäure, dass sie zur Hälfte Alkohol, zur Hälfte Säure sein muss, und in der That vereinigt sie in sich die Eigenschaften sowohl eines Alkohols wie einer Säure. Wenn man z. B. statt des Wasserstoffs in der Carboxylgruppe COOH Aethyl einführt, so erhält man $CH_2(OH){-}COO(C_2H_5)$, einen zusammengesetzten neutralen Aether der Glycolsäure, analog dem Essigäther; führt man dagegen das Aethyl statt des H des Hydroxyls in $CH_2(OH)$ ein, so erhält man $CH_2(OC_2H_5){-}COOH$, eine neue Säure, die Aethylglycolsäure, die mit derselben Kraft Basen neutralisirt, wie die Glycolsäure selbst. Oder wenn man die Amidogruppe statt des Hydroxyls im Carboxyl einführt, so erhält man ebenfalls einen neutralen, dem Acetamid analogen Körper: $CH_2(OH){-}CO(NH_2)$, das Glycolsäureamid; dagegen beeinträchtigt die Amidogruppe statt des Hydroxyls im $CH_2(OH)$ nur wenig die sauren Eigenschaften der Glycolsäure, man erhält auf diese Weise

eine sogenannte Amidosäure: $CH_2(NH_2)^-COOH$, die Amidoglycolsäure oder das Glycocoll. Wir sehen zugleich in der Perspective eine Unzahl von isomeren Körpern, je nachdem die Substitution an dem einen oder dem anderen Kohlenstoff stattfindet, werden aber nur die allerwichtigsten hier anführen.

Die Glycolsäure stellt eine weisse, zerfliessliche Krystallmasse dar, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist. Sie bildet Salze, Aether und Aethersäuren. Durch Phosphorchlorid entsteht das Glycolsäurechlorid:

$$3\,CH_2(OH)^-COOH + 2\,PCl_3 = 3\,CH_2Cl^-COCl + 2\,PH_3O_3,$$

welches mit Monochloracetylchlorid identisch ist, und mit Wasser zu Monochloressigsäure und Salzsäure zersetzt wird:

$$CH_2Cl^-COCl + H_2O = CH_2Cl^-COOH + HCl.$$

Von anderen Substituten der Glycolsäure erwähnen wir nur das Glycolsäureamid, $CH_2(OH)^-CO(NH_2)$, farblose Krystalle, leicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich, und die

Amidoglycolsäure, $CH_2(NH_2)^-COOH$, **Glycocoll,** Glycin, Leimzucker, welche durch Zersetzung des Leims mit Schwefelsäure und aus vielen im Thierorganismus enthaltenen Stoffen (Gallensäuren, Harnsäure, Hippursäure) entsteht. Monobromessigsäure und Ammoniak erzeugen ebenfalls Glycocoll:

$$CH_2Br^-COOH + NH_3 = CH_2(NH_2)^-COOH + HBr.$$

Farblose, grosse, luftbeständige, rhomboëdrische Krystalle, ziemlich leicht in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol.

Das Glycocoll ist eine schwache Säure, tauscht also das H des Carboxyls gegen Metalle aus, vereinigt sich aber auch mit Säuren, weil es ja auf der einen Seite eine Aminbase, auf der anderen Seite eine Säure ist.

Von dem Aethan leiten sich ferner noch zwei aldehydartige Körper her (ausser dem gewöhnlichen Aldehyd): CHO^-CHO Glyoxal und CHO^-COOH Glyoxylsäure. Endlich leitet sich vom Aethan durch vollständige Hydroxilirung aller Wasserssoffatome her, die



Oxalsäure, Kleesäure, *Acidum oxalicum,* $COOH^-COOH$ oder $C_2H_2O_4$. Die Oxalsäure ist eine zweibasische Säure, denn sie enthält zwei Carboxyle.

Die Oxalsäure kommt im Pflanzenreiche sehr verbreitet als Natrium, Kalium oder Calciumsalz, im Thierkörper als Calciumsalz vor. Sie entsteht durch Oxydation sehr vieler Kohlenstoffverbindungen, namentlich der Fette, Kohlenhydrate (Zucker, Stärke, Gummi, Holzfaser) und wird aus Sägemehl durch Schmelzen mit Kalium- oder Natriumhydrat im Grossen dargestellt.

Die Oxalsäure krystallisirt in grossen wasserhellen Krystallen des monoklinischen Systems mit 2 Molecülen Krystallwasser: $C_2H_2O_4 + 2H_2O$, welche sie bei 100^0 verliert. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und wirkt giftig. Durch Erhitzen für sich oder mit concentrirter Schwefelsäure wird sie zersetzt in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser. Wird Oxalsäure mit Glycerin erhitzt, so zersetzt sie sich in Kohlensäure und Ameisensäure:

$$C_2H_2O_4 = CO_2 + CO + H_2O.$$
$$C_2H_2O_4 = CO_2 + CH_2O_2.$$

Die Oxalsäure wirkt reducirend, so verwandelt sie Goldchlorid und Platinchlorid in die Metalle, indem sie selbst in Kohlensäure übergeht:

$$PtCl_4 + 2C_2H_2O_4 = Pt + 4CO_2 + 4HCl,$$

ebenso reducirt sie Braunstein zu Manganoxydulsalz, entfärbt Chamäleonlösung etc.

Die Oxalsäure bildet zwei Reihen von Salzen, saure, in welchen ein H, und neutrale, in denen beide H durch Metalle vertreten sind. Auch Doppelsalze sind bekannt.

Von Wichtigkeit sind: das saure oxalsaure Kalium, Kleesalz, $C_2HKO_4 + H_2O$, wenig löslich in kaltem Wasser; das saure oxalsaure Ammonium $C_2H(NH_4)O_4$, welches beim Erhitzen Wasser abspaltet und Oxaminsäure giebt, $COOH-CO(NH_2)$, und das neutrale Ammoniumsalz, $C_2(NH_4)_2O_4$, welches beim Erhitzen in gleicher Weise Oxamid giebt, $CO(NH_2)-CO(NH_2)$. Endlich das Kalksalz (C_2CaO_4), welches in Wasser vollkommen unlöslich ist, und sowohl als Erkennungsmittel für Oxalsäure, als auch zur Abscheidung derselben dient.

Die Oxalsäure bildet zwei Reihen Aether:

Methyloxalsäure $\begin{matrix} COOH \\ | \\ COO(CH_3) \end{matrix}$, und

Oxalsäuremethyläther $\begin{matrix} COO(CH_3) \\ | \\ COO(CH_3) \end{matrix}$. Fester, bei 51^0 schmelzender, bei 162^0 siedender Körper. Dient zur Reindarstellung des Methylalkohols.

Aethyloxalsäure $\begin{array}{l}COOH \\ | \\ COO(C_2H_5)\end{array}$ und

Oxalsäureäthyläther $\begin{array}{l}COO(C_2H_5) \\ | \\ COO(C_2H_5)\end{array}$. Bei 186° siedende Flüssigkeit, durch Wasser allmählig zersetzbar in Oxalsäure und Alkohol.

Die Oxalsäure bildet ferner zwei Amidosubstitutionsproducte, die Oxaminsäure und das Oxamid.

Oxaminsäure $\begin{array}{l}COOH \\ | \\ CO(NH_2)\end{array}$. Durch Erhitzen des sauren oxalsauren Ammoniums zu erhalten:

$$\begin{array}{l}COOH \\ | \\ COO(NH_4)\end{array} - H_2O = \begin{array}{l}COOH \\ | \\ CO(NH_2)\end{array};$$

oder durch Kochen des Oxamids mit wässerigem Ammoniak, wobei das Ammoniumsalz der Aminsäure entsteht:

$$\begin{array}{l}CO(NH_2) \\ | \\ CO(NH_2)\end{array} + H_2O = \begin{array}{l}COO(NH_4) \\ | \\ CO(NH_2)\end{array}.$$

Die Oxaminsäure ist ein weisses krystallinisches Pulver.

Oxamid $\begin{array}{l}CO(NH_2) \\ | \\ CO(NH_2)\end{array}$. Durch Destillation des neutralen oxalsauren Ammoniums zu erhalten:

$$\begin{array}{l}COO(NH_4) \\ | \\ COO(NH_4)\end{array} - 2H_2O = \begin{array}{l}CO(NH_2) \\ | \\ CO(NH_2)\end{array};$$

oder aus Oxalsäureäther und wässerigem Ammoniak:

$$\begin{array}{l}COO(C_2H_5) \\ | \\ COO(C_2H_5)\end{array} + 2NH_3 = \begin{array}{l}CO(NH_2) \\ | \\ CO(NH_2)\end{array} + 2C_2H_6O.$$

Es stellt ein weisses, in Wasser fast unlösliches Pulver dar.

Mit Phosphorsäureanhydrid auf 150° erhitzt, giebt es Cyan:

$$\begin{array}{l}CO(NH_2) \\ | \\ CO(NH_2)\end{array} = C_2N_2 + 2H_2O$$

(Das Phosphorsäureanhydrid wirkt Wasser entziehend, weil es das Bestreben hat, sich in Phosphorsäure zu verwandeln.)

Das Cyan kann ebenso als das Nitril der Oxalsäure betrachtet werden, wie die Blausäure als Nitril der Ameisensäure, oder das Cyanmethyl als Nitril der Essigsäure. Unter Wasseraufnahme verwandeln sich ja alle Nitrile in die entsprechenden Säuren:

$$\underset{\text{Blausäure}}{HCN} + 2H_2O = \underset{\text{Ameisensäure}}{HCO_2H} + NH_3$$

$$\underset{\text{Cyanmethyl}}{CH_3{-}CN} + 2H_2O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3{-}CO_2H} + NH_3$$

$$\begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} + 4H_2O + \begin{matrix} CO_2H \\ | \\ CO_2H \end{matrix} + 2NH_3.$$

Cyan Oxalsäure

Sulfosubstitutionsproducte des Aethans.

Die geschwefelten Abkömmlinge des Aethans sind nicht so zahlreich, wie die sauerstoffhaltigen, auch werden wir bei ihrer geringeren Wichtigkeit nur wenige von den bekannten hier aufführen.

Aethylmercaptan $CH_3{}^-CH_2(SH)$ oder C_2H_6S, entsprechend dem Aethylalkohol. Durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kalium oder Aethylchlorid mit Kaliumsulfhydrat KHS darzustellen:

$$C_2H_5 . KSO_4 + KSH = C_2H_5(SH) + K_2SO_4$$
$$C_2H_5Cl + KSH = C_2H_5(SH) + KCl.$$

Eine farblose, höchst widrig riechende, bei 15^0 siedende Flüssigkeit, wenig löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether. Es tauscht den Wasserstoff des SH leicht gegen Metalle aus und bildet Mercaptide.

Destillirt man äthylschwefelsaures Kalium mit Schwefelkalium K_2S, so erhält man

Aethylsulfid, Schwefeläthyl $\begin{matrix} CH_3{}^-CH_2 \\ CH_3{}^-CH_2 \end{matrix}\rangle S$ oder $C_4H_{10}S$, (dem Aether entsprechend). Farblose, knoblauchartig riechende, bei 91^0 siedende Flüssigkeit. Wendet man bei der eben beschriebenen Reaction statt des K_2S das mehrfach Schwefelkalium an, so erhält man das

Aethylbisulfid, Zweifach Schwefeläthyl $\begin{matrix} CH_3{}^-CH_2{}^-S \\ | \\ CH_3{}^-CH_2{}^-S \end{matrix}$ oder $C_4H_{10}S_2$. Ihm entspricht keine Sauerstoffverbindung. Es ist dem Aethylsulfid ähnlich.

Sulfaldehyd $CH_3{}^-CHS$ oder C_2H_4S, entsprechend dem Aldehyd. Es entsteht, wenn durch Aldehyd Schwefelwasserstoff geleitet wird. Zuerst bildet sich ein Oel, das durch Säuren zersetzt, den Sulfaldehyd liefert. Er ist ein weisser, krystallinischer Körper, dem eigentlich die Formel

$$3C_2H_4S = C_6H_{12}S_3$$

zukommt, weil er eine Polymerisation des bis jetzt unbebekannten einfachen Sulfaldehyds ist.

Thiacetsäure CH_3-COSH oder C_2H_4SO, entsprechend der Essigsäure. Phosphorpentasulfid P_2S_5 und Essigsäure, oder Acetylchlorid C_2H_3OCl und Kaliumsulfhydrat KHS geben diese Säure:

$$5\,CH_3\text{-}COOH + P_2S_5 = 5\,CH_3\text{-}COSH + P_2O_5$$
$$CH_3\text{-}COCl + KHS = CH_3\text{-}COSH + KCl.$$

Farblose, nach Essigsäure und Schwefelwasserstoff zugleich riechende, bei 93⁰ siedende Flüssigkeit, welche Salze und Aether bildet.

Durch Einwirkung von P_2S_5 auf Essigsäureanhydrid entsteht Thiacetsäureanhydrid $\begin{matrix} CH_3\text{-}CO \\ CH_3\text{-}CO \end{matrix}\rangle S$, farblose, bei 121⁰ siedende Flüssigkeit.

Endlich ist noch zu erwähnen die durch Einwirkung von schwefligsaurem Natrium oder Ammonium auf Jodäthyl zu erhaltende Aethylsulfosäure $C_2H_5SO_3H$, deren Salze gut bekannt sind.

Nitrogensubstitutionsproducte des Aethans*).

Aethylamin $C_2H_5(NH_2)$ oder C_2H_7N. Aus Jodäthyl und Ammoniak oder aus Cyansäureäthyläther und Kalilauge darstellbar.

Farblose, ammoniakalisch riechende, bei 19⁰ siedende Flüssigkeit, welche mit Säuren gut krystallisirende Salze bildet.

Diäthylamin $(C_2H_5)_2NH$ oder $C_4H_{11}N$. Aus Jodäthyl und Ammoniak darstellbar. Siedet bei 57⁰.

Triäthylamin $(C_2H_5)_3N$ oder $C_6H_{15}N$. In gleicher Weise zu erhalten; siedet bei 96⁰.

Tetraäthylammoniumjodid $(C_2H_5)_4NJ$. Endproduct der Reaction von Ammoniak auf Jodäthyl. Weisse Krystallmasse. Endlich aus diesem durch Silberoxyd

Tetraäthylammoniumhydrat $(C_2H_5)_4N(OH)$, eine dem Kaliumhydrat KOH ähnliche Base.

---

*) Wir müssen überall auf die entsprechenden Methylverbindungen verweisen, um die theoretischen Deductionen nicht zu häufig zu wiederholen.

Durch Einwirkung von Aethylenchlorid $CH_2Cl^-CH_2Cl$ auf Ammoniak entstehen analoge Verbindungen:

Aethylendiamin $\begin{matrix} CH_2(NH_2) \\ | \\ CH_2(NH_2) \end{matrix}$ oder $C_2H_4(NH_2)_2$

Diäthylendiamin $\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \end{matrix} > (NH)_2$

Triäthylendiamin $\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ C_2H_4 \end{matrix} \equiv N_2$.

Es sind Flüssigkeiten mit basischem Charakter.

Durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf Jodäthyl entsteht Niträthan $C_2H_5NO_2$ (isomer dem Salpetrigsäure-Aethyläther), eine bei 112^0 siedende Flüssigkeit.

Von den anderen Verbindungen, welche der C_2 Gruppe angehören, erwähnen wir nur noch, indem wir auf die Derivate des Grubengases verweisen:

Aethylphosphin $C_2H_5PH_2$, Siedep. 25^0.
Diäthylphosphin $(C_2H_5)_2PH$, Siedep. 85^0.
Triäthylphosphin $(C_2H_5)_3P$, Siedep. 127^0.

Alle drei wie die entsprechenden Methylverbindungen zu erhalten. Sie können leicht oxydirt werden. Das Aethylphosphin zu Aethylphosphinsäure $C_2H_5PO(OH)_2$, das Diäthylphosphin zu Diäthylphosphinsäure $(C_2H_5)_2PO(OH)$, und das Triäthylphosphin zu Triäthylphosphinoxyd $(C_2H_5)_3PO$.

Triäthylarsin $(C_2H_5)_3As$.
Triäthylstibin $(C_2H_5)_3Sb$.
Zinkäthyl $(C_2H_5)_2Zn$.
Quecksilberäthyl $(C_2H_5)_2Hg$.

Alle in analogen Reactionen wie die Methylverbindungen zu erhalten.

Endlich einige zusammengesetzte Aether:

Cyanäthyl $C_2H_5^-CN$, zu erhalten aus äthylschwefelsaurem Kalium und Cyankalium. Aetherisch riechende Flüssigkeit, welche bei 97^0 siedet und sich durch Kochen mit Alkalien in Ammoniak und Propionsäure zersetzt; es ist also die Brücke, um von der C_2 Gruppe in die C_3 Gruppe zu gelangen:

$$C_2H_5^-CN + 2H_2O = \underset{\text{Propionsäure}}{C_2H_5^-COOH} + NH_3.$$

Es heisst deshalb Propionitril.

Isocyanäthyl $C_2H_5^-NC$, zu erhalten aus Jodäthyl und Cyansilber. Widerlich bitter riechende Flüssigkeit,

welche bei 79⁰ siedet. Es zerlegt sich durch Säuren sofort in Aethylamin und Ameisensäure:

$$C_2H_5{}^-NC + 2H_2O = C_2H_5(NH_2) + CH_2O_2.$$

Cyansäure-Aethyläther $CON^-C_2H_5$, erhalten durch trockene Destillation von cyansaurem Kalium mit äthylschwefelsaurem Kalium. Farblose Flüssigkeit mit starkem, die Augen reizende Geruch, bei 60° siedend. Mit ihm zugleich entsteht der

Cyanursäure-Aethylaether $C_3O_3N_3.(C_2H_5)_3$; grosse, bei 85° schmelzende Krystalle, die bei 276° sieden. Mit Kali zerfällt sowohl der Cyansäureäther wie der Cyanursäureäther in Aethylamin und kohlensaures Kalium:

$$CON.C_2H_5 + 2KHO = K_2CO_3 + C_2H_5NH_2.$$

Isocyansäure-Aethyläther $CNO^-C_2H_5$, erhalten aus Chlorcyan und Natriumalkoholat:

$$CNCl + NaOC_2H_5 = CNOC_2H_5 + NaCl.$$

Mit Kali zersetzt sich dieser Körper in Kaliumcyanat und Alkohol:

$$CNO.C_2H_5 + KHO = CNOK + C_2H_5OH.$$

Aethylsenföl $CSN.C_2H_5$. Erhalten wie das Methylsenföl. Farblose, nach Senföl riechende, bei 134° siedende Flüssigkeit. Mit nascirendem Wasserstoff giebt es Aethylamin und Methylsulfaldehyd:

$$CSN.C_2H_5 + 2H_2 = CH_2S + C_2H_5(NH_2).$$

Sulfocyanäthyl $CNS.C_2H_5$. Erhalten durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kalium mit Sulfocyankalium. Unangenehm riechende, bei 146° siedende Flüssigkeit. Mit nascirendem Wasserstoff giebt es Blausäure und Athylmercaptan:

$$CNS.C_2H_5 + H_2 = CNH + C_2H_5SH.$$

C_3 Gruppe.

Propylverbindungen.

Alle Verbindungen, welche drei an einander haftende Kohlenstoffe enthalten, leiten sich von dem Kohlenwasserstoffe $CH_3{-}CH_2{-}CH_3$ her, dem Propylwasserstoff oder Propan. Die Mannigfaltigkeit der Derivate und die Zahl der Isomerien ist natürlich in dieser Reihe schon bedeutend grösser, als in der Aethanreihe, doch werden nur die wichtigsten unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen können, da die meisten hier nicht angeführten Verbindungen leicht aus den Derivaten des Aethans und des Methans abgeleitet werden können.

Sobald im Propan ein Wasserstoffatom durch ein anderes einwerthiges Atom oder eine Atomgruppe ersetzt wird, können schon zwei isomere Verbindungen entstehen. Es ist nämlich nicht gleichgültig, ob das eintretende Atom in der Gruppe $CH_3{-}CH_2{-}CH_3$ den Wasserstoff eines CH_3 oder des CH_2 ersetzt.

Man nennt die Verbindungen, bei welchen der Austausch in der CH_3 Gruppe stattgefunden hat, Propylverbindungen, diejenigen dagegen, bei welchen das CH_2 verändert worden ist, Isopropylverbindungen.

Der Propylwasserstoff oder das Propan ist wenig gekannt. Zunächst leitet sich davon ab Propylen $CH_3{-}CH{=}CH_2$. Es entsteht aus Allyljodid C_3H_5J und Jodwasserstoffsäure:

$$C_3H_5J + HJ = C_3H_6 + J_2.$$

Das Propylen vereinigt sich wieder mit Jodwasserstoffsäure zu Isopropyljodid:

$$C_3H_6 + HJ = C_3H_7J = CH_3{-}CHJ{-}CH_3.$$

Ein anderes Propylen lässt die Theorie noch voraussehen, in welchem zwar keine doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen statthat, jedoch eine Verkettung des ersten Kohlenstoffatoms mit dem dritten eingetreten ist, also CH_2⁻CH_2. Ein solches Propylen ist zwar schon dargestellt
 \ /
 CH_2
worden, doch noch wenig untersucht. Es ist wie das ihm isomere Propylen CH_3⁻CH⁼CH_2 ein farbloses Gas.

Ferner ist ein dem Acetylen entsprechender Kohlenwasserstoff der C_3-Gruppe bekannt, das

Allylen CH_3⁻C≡CH oder C_3H_4, welches aus Propylenbromid CH_3⁻$CHBr$⁻CH_2Br durch Digestion desselben mit alkoholischer Kalilauge dargestellt wird:

$$CH_3{-}CHBr{-}CH_2Br + 2KHO = CH_3{-}C{\equiv}CH + 2KBr + 2H_2O.$$

Es ist ein farbloses Gas, welches wie das Acetylen mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür oder von Silbernitrat explodirende Niederschläge erzeugt. Es vereinigt sich mit Brom zu den zwei Verbindungen Allylendibromid CH_3⁻CBr⁼$CHBr$ und Allylentetrabromid: CH_3⁻CBr_2⁻$CHBr_2$.

Propylchlorid CH_3⁻CH_2⁻CH_2Cl oder C_3H_7Cl. Farblose, bei 47° siedende Flüssigkeit. Aus dem normalen Propylalkohol durch gasförmige Salzsäure erhalten.

Isopropylchlorid CH_3⁻$CHCl$⁻CH_3 oder C_3H_7Cl. Aus dem Isopropylalkohol erhalten. Siedet bei 37°. Beide sind angenehm riechende, dem Aethylchlorid ähnliche Flüssigkeiten.

Propylbromid CH_3⁻CH_2⁻CH_2Br oder C_3H_7Br. Sdp. 71°.
Isopropylbromid CH_3⁻$CHBr$⁻CH_3 oder C_3H_7Br. Sdp. 61°.
Beide aus den entsprechenden Alkoholen durch gasförmige Bromwasserstoffsäure zu erhalten. Sie gleichen vollkommen dem Aethylbromid.

Propyljodid CH_3⁻CH_2⁻CH_2J oder C_3H_7J. Sdp. 101°.
Isopropyljodid CH_3⁻CHJ⁻CH_3 oder C_3H_7J. Sdp. 89°.

Beide aus den entsprechenden Alkoholen durch gasförmige Jodwasserstoffsäure erhalten. Beide Jodide sind dem Aethyljodid ähnliche, farblose und angenehm riechende Flüssigkeiten.

Propylenchlorid CH_3⁻$CHCl$⁻CH_2Cl oder $C_3H_6Cl_2$. Entsteht, wenn Propylen und Chlor zusammentreffen. Es siedet bei 99°.

Durch fortgesetzte Einwirkung des Chlors wird in diesem allmählich aller Wasserstoff durch Chlor ersetzt*).

Propylalkohol. $CH_3{}^-CH_2{}^-CH_2(OH)$ oder C_3H_8O. Er kommt in geringer Menge unter den Gährungsproducten des Zuckers, also im Rohspiritus, vor.

Er ist ferner synthetisch dargestellt worden und zwar auf folgendem Wege aus dem Cyanäthyl. Das Cyanäthyl wurde durch Kochen mit Kalilauge in Propionsäure übergeführt:

$$C_2H_5{}^-CN + 2H_2O = C_2H_5{}^-COOH + NH_3,$$

die Propionsäure in ihr Kalksalz verwandelt und der bei 100° gut getrocknete propionsaure Kalk mit trockenem ameisensaurem Kalk der Destillation unterworfen:

$$\begin{matrix}C_2H_5COO\\C_2H_5COO\end{matrix}\rangle Ca + \begin{matrix}HCOO\\HCOO\end{matrix}\rangle Ca = \begin{matrix}C_2H_5{}^-CHO\\C_2H_5{}^-CHO\end{matrix} + \begin{matrix}CaCO_3\\CaCO_3\end{matrix}.$$

Man erhielt so den Aldehyd der C_3-Gruppe, den Propionaldehyd, welcher durch Natriumamalgam, d. h. durch nascirenden Wasserstoff, in den Propylalkohol verwandelt wurde.

$$C_2H_5{}^-CHO + H_2 = C_2H_5{}^-CH_2(OH) \text{ oder } CH_3{}^-CH_2{}^-CH_2(OH).$$

Der Propylalkohol ist eine angenehm alkoholisch riechende, mit Wasser mischbare, bei 98° siedende Flüssigkeit

In allen seinen Reactionen verhält sich der Propylalkohol, ebenso wie der gleich zu erwähnende Isopropylalkohol, analog dem Aethyl- und Methylalkohol. Die Halogensubstitute, die Aether und zusammengesetzten Aether beider Alkohole werden auf dieselbe Weise dargestellt wie die entsprechenden Derivate der C_2-Gruppe aus dem Aethylalkohol.

Isopropylalkohol, $CH_3{}^-CH(OH){}^-CH_3$ oder C_3H_8O. Er entsteht gleichfalls in geringer Menge bei der alkoholischen Gährung des Zuckers und befindet sich daher im Rohspiritus. Er wird gewöhnlich künstlich dargestellt aus Glycerin $C_3H_8O_3$.

Man erhitzt Glycerin mit Jodwasserstoffsäure und erhält so Isopropyljodid:

$$C_3H_8O_3 + 5HJ = C_3H_7J + 2J_2 + 3H_2O,$$

welches mit Kali gekocht, Isopropylalkohol liefert:

$$C_3H_7J + KHO = C_3H_8O + KJ.$$

Er ist eine dem normalen Propylalkohol ähnlich riechende Flüssigkeit, siedet jedoch schon bei 84°.

---

*) Der Theorie nach sind vier Dichlorsubstitute des Propylwasserstoffs möglich: 1) $CH_3{}^-CHCl{}^-CH_2Cl$; 2) $CH_2Cl{}^-CH_2{}^-CH_2Cl$; 3) $CH_3{}^-CH_2{}^-CHCl_2$; 4) $CH_3{}^-CCl_2{}^-CH_3$; alle vier $C_3H_6Cl_2$ zusammengesetzt.

Durch Oxydation des normalen Propylalkohols erhält man den Propylaldehyd $CH_3{}^-CH_2{}^-CHO$ und die Propionsäure $CH_3{}^-CH_2{}^-COOH$, durch Oxydation des Isopropylalkohols dagegen erhält man zunächst Aceton $CH_3{}^-CO^-CH_3$, bei weiterer Oxydation wird das Molecül gespalten und man erhält Ameisensäure und Essigsäure, oder vielmehr bei der leichten Oxydirbarkeit der Ameisensäure: Kohlensäure und Essigsäure. Es ist also die Oxydirung des Alkohols, welche den sicheren Aufschluss giebt, ob das OH an einem ursprünglichen CH_3 oder einem CH_2 sich befindet.

Das erste Oxydationsproduct des Propylalkohols ist der Propylaldehyd $CH_3{}^-CH_2{}^-CHO$ oder C_3H_6O. Ausser durch Oxydation des Propylalkohols kann er erhalten werden aus der Propionsäure, wenn man ein Salz derselben mit einem Salz der Ameisensäure destillirt. Es ist eine farblose, in Wasser lösliche, aber nicht damit mischbare Flüssigkeit von erstickendem, aldehydartigem Geruch, siedet bei 46°, reducirt Silberlösung und oxydirt sich schon an der Luft zu Propionsäure.

Das erste Oxydationsproduct des Isopropylalkohols ist das **Aceton,** Dimethylketon, $CH_3{}^-CO^-CH_3$ oder C_3H_6O. Das Aceton entsteht bei der trockenen Destillation mancher organischen Stoffe, des Zuckers, der Weinsäure etc. und bildet einen Bestandtheil des Holzgeistes. Es entsteht ferner durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Acetylchlorid:

$$(CH_3)_2Zn + 2\,CH_3{}^-COCl = 2CH_3{}^-CO^-CH_3 + ZnCl_2.$$

Endlich entsteht es, und das ist die vorzüglichste Darstellungsmethode, durch trockene Destillation essigsaurer Salze:

$$\begin{matrix} CH_3{}^-COONa \\ +CH_3{}^-COONa \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO + Na_2CO_3.$$

Es ist eine wasserhelle, eigenthümlich riechende, bei 56° siedende, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit.

Durch Oxydation geht das Aceton, wie schon erwähnt, in Essigsäure und Ameisensäure (Kohlensäure) über, durch Reduction (mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung) in Isopropylalkohol:

$$CH_3{}^-CO^-CH_3 + 3\,O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3{}^-COOH} + \underset{\text{Ameisensäure}}{CHOOH}$$

$$CH_3{}^-CO^-CH_3 + H_2 = \underset{\text{Isopropylalkohol}}{CH_3{}^-CH(OH)^-CH_3}$$

Im Aceton lässt sich für Wasserstoff Chlor substituiren, und zwar durch directe Einwirkung von Chlorgas auf Aceton:

C_3H_6O	Aceton,
C_3H_5ClO	Monochloraceton,
$C_3H_4Cl_2O$	Dichloraceton,
$C_3H_3Cl_3O$	Trichloraceton,
$C_3H_2Cl_4O$	Tetrachloraceton,
C_3HCl_5O	Pentachloraceton,
C_3Cl_6O	Perchloraceton.

Es sind farblose Flüssigkeiten von heftigem Geruch.

Durch gasförmige Salzsäure oder concentrirte Schwefelsäure wird das Aceton condensirt, d. h. es vereinigen sich mehrere Molecüle unter Abspaltung von Wasser zu einem Molecüle. Hervorzuheben sind: Mesityloxyd $C_6H_{10}O$:

$$2\,C_3H_6O - H_2O = C_6H_{10}O$$

und Mesitylen C_9H_{12}:

$$3\,C_3H_6O - 3\,H_2O = C_9H_{12}.$$

Dem Mesitylen werden wir bei den sog. aromatischen Körpern noch begegnen.

Wie die Bezeichnung des Acetons als Dimethylketon vorhersehen lässt, können ähnliche Körper, „Ketone", auch erhalten werden, in denen statt der Methyle zwei andere und selbst unter einander verschiedene Kohlenwasserstoffreste enthalten sind. Das Aceton kann ja betrachtet werden als eine Verbindung, in welcher die am CO freiwirkenden beiden Affinitäten durch zwei CH_3 gesättigt sind, wie z. B. im Harnstoff die beiden am CO wirkenden Affinitäten durch zwei Amidgruppen neutralisirt sind:

$$\underset{\text{Harnstoff}}{CO\langle{}^{NH_2}_{NH_2}} \qquad \underset{\text{Aceton}}{CO\langle{}^{CH_3}_{CH_3}}.$$

Auch ist unter den Darstellungsmethoden des Acetons schon eine angegeben, welche sich leicht variiren lässt, um solche „gemischte Ketone" zu erhalten. Zinkmethyl und Chloracetyl geben Aceton, Zinkäthyl und Chloracetyl geben natürlich Methyläthylketon $CH_3{}^-CO^-C_2H_5$, Zinkäthyl und Chlorpropionyl $C_2H_5{}^-COCl$ geben Diäthylketon $C_2H_5{}^-CO^-C_2H_5$ u. s. f. Aber noch auf anderem Wege ist die Möglichkeit gegeben, solche gemischte Ketone zu erhalten, wie überhaupt Ketone höherer Ordnung. So wie man durch Destillation eines essigsauren Salzes Aceton er-

hält, so erhält man durch Destillation eines Salzes einer höher constituirten Säure einen Keton höherer Ordnung, z. B. durch Destillation eines propionsauren Salzes Diäthylketon:

$$\begin{matrix} C_2H_5{}^-COONa \\ +C_2H_5{}^-COONa \end{matrix} = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!CO + Na_2CO_3,$$

ferner durch Destillation eines Gemenges von essigsaurem und propionsaurem Salze Methyläthylketon:

$$\begin{matrix} CH_3{}^-COONa \\ +C_2H_5{}^-COONa \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!CO + Na_2CO_3.$$

Nimmt man nun statt des essigsauren Salzes ein ameisensaures Salz, so erhält man den Aldehyd der betreffenden Säure, da alsdann von den zwei freien Affinitäten des CO die eine durch einen Kohlenwasserstoffrest, die andere durch H neutralisirt wird:

$$\begin{matrix} CH_3{}^-COONa \\ HCOONa \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\!\!>\!CO + Na_2CO_3.$$

Die Verbindung $\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\!\!>\!CO$ ist aber, wie man leicht sieht, nichts anderes als $CH_3{}^-COH$, d. h. C_2H_4O Aldehyd. Auf dieser Methode beruht die Darstellung mancher Aldehyde und Alkohole höherer Ordnung. Es sind demnach die Ketone Aldehyde, in welchen das H des COH durch Kohlenwasserstoffreste ausgetauscht ist.

Propionsäure $CH_3{}^-CH_2{}^-COOH$ oder $C_3H_6O_2$. Sie ist das zweite Oxydationsproduct des normalen Propylalkohols. Ferner entsteht sie durch Kochen von Cyanäthyl mit Kali:

$$C_2H_5{}^-CN + KHO + H_2O = C_2H_5\text{-}COOK + NH_3.$$

Auch als in der Natur vorkommend (im Schweiss, im Magensaft, in den Blüthen der Schafgarbe) ist sie nachgewiesen worden. Sie ist eine bei 140° destillirende Flüssigkeit, von scharfem, der Essigsäure ähnlichen Geruch. Sie ist mit Wasser mischbar, lässt sich aber durch Auflösen von Salzen in dem Wasser daraus abscheiden und schwimmt als ein Oel darauf. Daher ist ihr Name (erste fette Säure) abgeleitet und auf die anderen Verbindungen dieser Reihe übertragen worden.

Man hat chlorirte, bromirte etc. Substitutionsproducte daraus dargestellt, ferner das Anhydrid $\begin{matrix}C_2H_5{}^-CO\\C_2H_5{}^-CO\end{matrix}\!\!>\!O$, das Chlorpropionyl $C_2H_5{}^-COCl$, viele Salze, die Aether etc., deren Eigenschaften sich leicht aus denen der entsprechenden Acetylverbindungen ergeben.

Propylglycol. Es giebt zwei isomere Glycole des Propyls:

$$1)\ \begin{matrix}CH_2(OH)\\|\\CH_2\\|\\CH_2(OH)\end{matrix} \qquad 2)\ \begin{matrix}CH_3\\|\\CH(OH)\\|\\CH_2(OH).\end{matrix}$$

Das erste Glycol ist das normale Propylglycol, das andere das Isopropylglycol. Das erste ist noch wenig erforscht, es bildet eine ölartige Flüssigkeit, die zwischen 208 und 218° siedet. Das zweite siedet bei 189°, ist gleichfalls eine ölartige Flüssigkeit.

Durch Oxydation entsteht aus dem normalen Propylglycol die normale

Propylglycolsäure oder Aethylenmilchsäure $CH_2(OH)^-CH_2{}^-COOH$ oder $C_3H_6O_3$. Sie findet sich in geringer Menge in den Muskeln nach dem völligen Absterben derselben, und in der Galle, ist jedoch in reinem Zustande noch wenig bekannt. Sie bildet einen Syrup, ist der gleich zu beschreibenden gewöhnlichen Milchsäure sehr ähnlich. Jedoch sind ihre Salze von denen der Milchsäure verschieden.

Sie lässt sich synthetisch darstellen.

Aethylglycol $CH_2(OH)^-CH_2(OH)$ wird durch Salzsäure in Aethylglycolchlorhydrat (Glycolchlorhydrin) $CH_2(OH)^-CH_2Cl$ übergeführt, dieses durch Cyankalium in das Cyanid $CH_2(OH)^-CH_2{}^-CN$ verwandelt, und endlich das Cyanid durch Kochen mit Kali in die Aethylenmilchsäure umgesetzt:

$$CH_2(OH)^-CH_2{}^-CN + KHO + H_2O = CH_2(OH)^-CH_2{}^-COOK + NH_3.$$

Die Aethylenmilchsäure ist als Glycolsäure sowohl Alkohol wie Säure. Durch Oxydation geht der alkoholische Theil $CH_2(OH)$ in Carboxyl $CO(OH)$ über, und man erhält $CO(OH)^-CH_2{}^-CO(OH)$ Malonsäure.

Durch Oxydation des Isopropylglycols erhält man die

Isopropylglycolsäure oder gewöhnliche **Milchsäure**, *acidum lacticum*, $CH_3{}^-CH(OH)^-COOH$. Die Milchsäure kommt vor in der sauren Milch, im Magensaft und in manchen Pflanzenextracten. Sie entsteht aus dem Zucker bei einer eigenthümlichen Gährung desselben, der sogenannten

Milchsäuregährung, und ist daher in vielen sauren gegohrenen Flüssigkeiten enthalten (Sauerkraut etc.). Auch auf synthetischem Wege kann sie dargestellt werden, aus dem Aldehyd und der Blausäure.

Erwärmt man nämlich Aldehyd und Blausäure mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure, so bildet sich zunächst ein Product, welches die Elemente des Aldehyds und der Blausäure enthält:

$$CH_3{}^-CHO + CNH = CH_3{}^-CH(OH){}^-CN,$$

also ein Cyanid ist, und als solches durch Austausch des Stickstoffs gegen die Gruppe OOH in Milchsäure übergeht.

$$CH_3{}^-CH(OH){}^-CN + 2\,H_2O = CH_3{}^-CH(OH){}^-COOH + NH_3.$$

Wie also die Aethylenmilchsäure aus dem Aethylenglycol sich bildet, so bildet die gewöhnliche Milchsäure sich aus dem Aldehyd (d. h. aus dem hypothetischen Aethylidenglycol $CH_3{}^-CH\langle{}^{OH}_{OH}$.

Man stellt sie dar, indem man Zucker mit faulem Käse, Kreide und Wasser einige Tage bei 30—35° stehen lässt. Es entsteht milchsaurer Kalk, den man mit Schwefelsäure zerlegt.

Sie bildet einen Syrup von saurem Geschmack, der mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar ist. Bei der Destillation giebt sie Wasser aus und verwandelt sich in das Anhydrid $C_6H_{10}O_5$:

$$\begin{matrix} CH_3{}^-CH(OH){}^-COOH \\ +CH_3{}^-CH(OH){}^-COOH \end{matrix} = \underbrace{\begin{matrix} CH_3{}^-CH(OH){}^-CO \\ CH_3{}^-CH(OH){}^-CO \end{matrix}\Big\rangle O}_{\text{Milchsäureanhydrid}} + H_2O.$$

Bei 260° spaltet das Milchsäureanhydrid nochmals Wasser ab, und verwandelt sich in **Lactid** $C_3H_4O_2$ oder wahrscheinlicher $C_6H_8O_4$.

$$\begin{matrix} CH_3{}^-CH(OH){}^-CO \\ CH_3{}^-CH(OH){}^-CO \end{matrix}\Big\rangle O = \underbrace{\begin{matrix} CH_3{}^-CH{}^-CO \\ | \\ O \\ | \\ CH_3{}^-CH{}^-CO \end{matrix}\Big\rangle O}_{\text{Lactid.}} + H_2O.$$

Von den Salzen der Milchsäure sind zu erwähnen:

Milchsaures Magnesium, *Magnesia lactica*, $(C_3H_5O_3)_2Mg + 3H_2O$, durch Neutralisation von Milchsäure mit Magnesiumcarbonat darstellbar, bildet kleine, bitter schmeckende, in Wasser ziemlich lösliche Krystalle.

Milchsaures Zink, *Zincum lacticum*, $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$, ebenfalls durch Neutralisation von Milchsäure mit Zinkcarbonat zu erhalten, bildet nadelförmige, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle.



Milchsaures Eisen, *Ferrum lacticum*, $(C_3H_5O_3)_2Fe+6H_2O$, bildet ein gelbgrünes, in Wasser ziemlich lösliches Krystallpulver.

Beide isomere Milchsäuren sind, wie bereits bei der Aethylenmilchsäure angedeutet worden ist, als Homologe der Aethylglycolsäure zum Theil Alkohol, zum Theil Säure und zeigen deshalb dieselben Eigenthümlichkeiten, wie die Aethylglycolsäure. Sie bilden also Aethersäuren (Aethylmilchsäure $CH_3{}^-CH(OC_2H_5)^-COOH$) und zusammengesetzte Aether (Milchsäureäther $CH_3{}^-CH(OH)^-COO(C_2H_5)$, ferner Aminsäuren (Lactaminsäure, wenn das NH_2 das alkoholische Hydroxyl ersetzt), und Amide (Lactamid, wenn NH_2 das Hydroxyl des COOH ersetzt).

In den beiden Milchsäuren tritt die Verschiedenheit ausser in den Oxydationsproducten (die Aethylenmilchsäure oxydirt sich zu Malonsäure: $COOH^-CH_2{}^-COOH=C_3H_4O_4$, die gewöhnliche Milchsäure zu Brenztraubensäure $CH_3{}^-CO^-COOH=C_3H_4O_3$), noch am Hervorstechendsten in den Zinksalzen hervor. Das aethylenmilchsaure Zink krystallisirt nicht, sondern trocknet zu einem Gummi ein, und ist in Wasser äusserst leicht löslich. Das milchsaure Zink dagegen ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt mit 3 Mol. Wasser:

$$\left.\begin{matrix} CH_3{}^-CH(OH)^-COO \\ CH_3{}^-CH(OH)^-COO \end{matrix}\right\rangle Zn+3\,H_2O.$$

Ausser diesen beiden Milchsäuren sind noch zwei andere Säuren von der Zusammensetzung $C_3H_6O_3$ bekannt, die man gleichfalls als Milchsäuren bezeichnet:

1) **Fleischmilchsäure** oder Paramilchsäure findet sich hauptsächlich im Muskelfleisch und wird durch Auslaugen mit kaltem Wasser daraus dargestellt. Sie bildet einen stark sauren, nicht unzersetzt flüchtigen Syrup. Ihr Zinksalz krystallisirt mit $2\,H_2O$.

2) Hydracrylsäure, aus Glycerinsäure dargestellt, ist ebenfalls ein stark saurer Syrup. Ihr Zinksalz krystallisirt mit $4\,H_2O$. Bei der trockenen Destillation spaltet sie H_2O ab und liefert Acrylsäure (s. später):

$$\underset{\text{Hydracrylsäure}}{C_3H_6O_3} = \underset{\text{Acrylsäure}}{C_3H_4O_2} + H_2O.$$

Malonsäure $COOH^-CH_2{}^-COOH$ oder $C_3H_4O_4$. Sie ist das Oxydationsproduct der Aethylenmilchsäure. Dargestellt wird sie aus der Cyanessigsäure: $\begin{matrix} CH_2{}^-CN. \\ | \\ COOH. \end{matrix}$

Man führt Monochloressigsäure durch Cyankalium in Cyanessigsäure und diese durch Kochen mit Kali in Malonsäure über:

$$\begin{array}{l} CN \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} + HKO + H_2O = \begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOK \end{array} + NH_3.$$

Sie ist ein krystallisirender, in Wasser, Alkohol und Aether löslicher Körper, der bei 140° schmilzt und in höherer Temperatur sich zu Kohlensäure und Essigsäure zersetzt. Sie ist eine zweibasische Säure und bildet zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale.

Brenztraubensäure CH_3-CO-COOH oder $C_3H_4O_3$, das Oxydationsproduct der gewöhnlichen Milchsäure, wird dargestellt durch Destillation der Traubensäure:

$$\underset{\text{Traubensäure}}{C_4H_6O_6} = C_3H_4O_3 + CO_2 + H_2O,$$

Farblose, stechend riechende, bei 165° siedende, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit. Sie ist einbasisch. Durch nascirenden Wasserstoff geht sie in Milchsäure über:

$$CH_3\text{-}CO\text{-}COOH + H_2 = CH_3\text{-}CH(OH)\text{-}COOH;$$

ebenso wie Aceton in Isopropylalkohol.

Wir haben bis jetzt nur diejenigen Oxydationsproducte des Propans betrachtet, in welchen der Wasserstoff eines oder zweier Kohlenstoffatome oxydirt war. Findet diese Oxydation in allen drei Kohlenstoffatomen statt, so erhalten wir zuerst das Glycerin.

Glycerin, Oelsüss, *Glycerinum,*

$$CH_2(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2(OH) \text{ oder } C_3H_8O_3.$$

Das Glycerin kommt in fast allen vegetabilischen und animalischen Fetten und Oelen vor. Die Fette und Oele sind nämlich die zusammengesetzten Aether des Glycerins mit einbasischen Säuren von hohem Kohlenstoffgehalt (Oelsäure, Stearinsäure etc.), in welchen alle drei Hydroxyl-Wasserstoffe durch diese Säurereste vertreten sind. Es bildet sich in geringer Menge bei der alkoholischen Gährung des Zuckers (ca. 3% des vergohrenen Zuckers).

Es wird aus Fetten dargestellt, indem man dieselben mit überhitztem Wasserdampf zersetzt.

Es ist eine farblose, syrupdicke Flüssigkeit von 1.28 spec. Gew., besitzt einen süssen Geschmack, und ist mit Wasser und Alkohol mischbar. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an. Es destillirt nicht ganz ohne Zersetzung



bei 275—280°, ist dagegen mit Wasserdämpfen leicht destillirbar.

Das Glycerin vermag mit Säuren drei Reihen von Aethern zu bilden, weil es drei alkoholische Hydroxyle besitzt. Wir erwähnen nur die Essigäther des Glycerins, Acetine genannt:

Monacetin $CH_2(OH)^-CH(OH)^-CH_2O(C_2H_3O)$,
Diacetin $CH_2(OH)^-CHO(C_2H_3O)^-CH_2O(C_2H_3O)$,
Triacetin $CH_2O(C_2H_3O)^-CHO(C_2H_3O)^-CH_2O(C_2H_3O)$,

ferner die stearinsauren und ölsauren Aether, Stearine und Oleïne, welche wir bei den Säuren zu erwähnen Gelegenheit haben werden. Wie mit den Säureresten zusammengesetzte Aether, so kann das Glycerin mit den Alkoholresten wirkliche Aether bilden, Monäthylglycerin, Diäthylglycerin, Triäthylglycerin u. s. f.

Ein Gemisch von Glycerin und Oxalsäure liefert bekanntlich bei 110° Ameisensäure. Diese Reaction beruht darauf, dass sich zuerst der Ameisensäure-Aether des Glycerins bildet, der durch Kochen mit Wasser alsdann wieder zu Glycerin und Ameisensäure zerfällt. (Siehe S. 28.)

Tropft man Glycerin in ein abgekühltes Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, so entsteht der Glycerinsalpetersäureäther, fälschlich Nitroglycerin genannt:

$$CH_2(ONO_2)^-CH(ONO_2)^-CH_2(ONO_2),$$

ein blassgelbes, leicht heftig explodirendes Oel, welches als Sprengmittel benutzt wird. Mit ¹/₄ seines Gewichts Infusorienerde (Kieselguhr) vermischt, führt es den Namen Dynamit.

Mit concentrirter Schwefelsäure vermischt bildet das Glycerin die Glycerinschwefelsäure $C_3H_5(OH)_2HSO_4$, mit Phosphorsäureanhydrid die Glycerinphosphorsäure $C_3H_5(OH)_2H_2PO_4$, welche auch durch Zersetzung des im Gehirn und Eidotter vorkommenden Lecithins (s. Eiweisskörper) entsteht.

Mit Salzsäure behandelt, liefert das Glycerin je nach der Dauer der Einwirkung die sog. Chlorhydrine:

Monochlorhydrin $CH_2(OH)^-CH(OH)^-CH_2Cl = C_3H_7ClO_2$,
Dichlorhydrin $CH_2(Cl)^-CH(OH)^-CH_2Cl = C_3H_6Cl_2O$,
Trichlorhydrin $CH_2Cl^-CHCl^-CH_2Cl = C_3H_5Cl_3$.

Man sieht leicht, dass dies dieselbe Reaction ist, welche Alkohole in Chloride verwandelt:

$$CH_4O + HCl = CH_3Cl + H_2O,$$
$$C_3H_8O_3 + HCl = C_3H_7ClO_2 + H_2O,$$

nur dass beim Glycerin die Reaction in drei Phasen verläuft und man die drei Producte der Einwirkung isoliren kann.

Das Monochlorhydrin $C_3H_7ClO_2$ entsteht durch Erhitzen von mit Salzsäuregas gesättigtem Glycerin. Es ist eine ölige, bei 227° siedende Flüssigkeit.

Das Dichlorhydrin $C_3H_6Cl_2O$ entsteht bei längerem Erwärmen von Glycerin mit Salzsäure, ist dem vorigen ähnlich, siedet aber bei 178⁰. Durch Einwirkung von Kalilauge spaltet es HCl ab und liefert Epichlorhydrin C_3H_5ClO.

Das Trichlorhydrin $C_3H_5Cl_3$ entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichlorhydrin und ist eine dem Chloroform ähnlich riechende, bei 155⁰ siedende Flüssigkeit.

Den Chlorhydrinen entsprechen Bromhydrine und Chlorbromhydrine etc.

Digerirt man Glycerin mit Jodwasserstoffsäure, so wirkt diese rückwärts substituirend, d. h. reducirend, man erhält auf diese Weise Isopropyljodid $CH_3{}^-CHJ^-CH_3$.

Die Jodwasserstoffsäure verwandelt zuerst das Glycerin in Isopropylalkohol:

$$CH_2(OH)^-CH(OH)^-CH_2(OH) + 4HJ = CH_3{}^-CH(OH)^-CH_3 + 2H_2O + 2J_2.$$

Der Isopropylalkohol wird aber sofort durch weitere Wirkung der Jodwasserstoffsäure in Isopropyljodid übergeführt:

$$CH_3{}^-CH(OH)^-CH_3 + HJ = CH_3{}^-CHJ^-CH_3 + H_2O.$$

Vermischt man Glycerin mit zweifach Jodphosphor PJ_2, so entsteht unter starker Wärmeentwickelung Allyljodid C_3H_5J, Propylen C_3H_6 und Jod.

$$CH_2(OH)^-CH(OH)^-CH_2(OH) + PJ_2 = CH_2{}^=CH^-CH_2J + PH_3O_3 + J.$$

Wie vom Aethylglycol Polyglycole bekannt sind, so kennt man auch sog. Polyglycerine, welche nichts anderes als Aether des Glycerins sind.

Bei vorsichtiger Oxydation geht das Glycerin in Glycerinsäure über.

Glycerinsäure $CH_2(OH)^-CH(OH)^-COOH$ oder $C_3H_6O_4$. Die Glycerinsäure ist eine einbasische Säure, welche mit Metallen krystallisirbare Salze liefert. Die freie Säure krystallisirt nicht.

Als nächstes Oxydationsproduct des Glycerins könnte man die Tartronsäure betrachten, obwohl sie nicht aus dem Glycerin dargestellt worden ist.

Tartronsäure COOH oder $C_3H_4O_5$. Sie ist aus der Nitro-
CH(OH)
COOH

weinsäure (siehe später) erhalten worden. Sie ist eine in grossen farblosen Krystallen krystallisirende zweibasische Säure. Endlich ist als letztes Oxydationsproduct des Glycerins zu betrachten die

Mesoxalsäure $\begin{matrix}COOH\\|\\CO\\|\\COOH\end{matrix}$ oder $C_3H_2O_5$. Sie ist aus der Dibrombrenztraubensäure $CHBr_2{-}CO{-}COOH$ mit Silberoxyd erhalten worden. Sie krystallisirt in farblosen Säulen, ist zweibasisch, aber sehr unbeständig. Sie wird leicht zu Oxalsäure und Kohlensäure oxydirt:

$$\begin{matrix}COOH\\|\\CO\\|\\COOH\end{matrix} + O = \begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} + CO_2.$$

Wir haben oben eine Reaction des Glycerins kennen gelernt, nach welcher dasselbe mit zweifach Jodphosphor Allyljodid $CH_2{=}CH{-}CH_2J$ oder C_3H_5J liefert. Wenn wir in diesem Jodid nach bekannter Methode (indem wir es zuerst in einen zusammengesetzten Aether überführen und diesen dann durch ein Alkali zerlegen) das Jod durch Hydroxyl ersetzen, so erhalten wir eine neue Gattung von Alkoholen, in denen durch doppelte Bindung an einander geketteter Kohlenstoff sich befindet ($C{=}C$), welche sich also von den gewöhnlichen Alkoholen durch ein Minus von 2H unterscheiden. Sie verhalten sich Reagentien gegenüber vollständig wie die gewöhnlichen Alkohole, erleiden dieselben Substitutionen etc. Mit nascirendem Wasserstoff zusammengebracht, nehmen sie noch zwei H auf. Auch nehmen sie ein Molecül Brom auf, z. B. $C_3H_5J + Br_2 = C_3H_5Br_2J$. Sie heissen deshalb ungesättigte Verbindungen. Die zur Kohlenstoffreihe C_3 gehörigen Verbindungen sind die wichtigsten, sie leiten sich vom Isopropylen $CH_2{=}CH{-}CH_3$ her und haben den Namen Allylverbindungen, weil einige von ihnen in den Alliumarten vorkommen.

Allyljodid $CH_2{=}CH{-}CH_2J$ oder C_3H_5J, aus Glycerin und Jodphosphor zu erhalten. Es ist eine farblose, lauchartig riechende Flüssigkeit, die bei 101° siedet.

Mit Chlor oder Brom behandelt, liefert es unter Abscheidung von Jod Allyltrichlorid $C_3H_5Cl_3$ oder Allyltribromid $C_3H_5Br_3$, letzteres giebt mit Kaliumcyanid; Allyltricyanid $C_3H_5(CN)_3$, welches seinerseits mit Kalilauge gekocht, Tricarballylsäure $C_3H_5(COOH)_3$ liefert. Durch Digestion mit einem Silbersalz (man wählt am besten oxalsaures Silber) entsteht neben Jodsilber Oxalsäure-Allyläther, welcher durch Ammoniak in Allylalkohol und Oxamid zerlegt wird:

$$\begin{matrix} CO(OC_3H_5) \\ CO(OC_3H_5) \end{matrix} + 2NH_3 = \begin{matrix} CO(NH_2) \\ CO(NH_2) \end{matrix} + 2C_3H_5OH.$$

Allylalkohol $CH_2{=}CH{-}CH_2OH$ oder C_3H_6O. Der Allylalkohol ist sowohl dem Propylaldehyd als auch dem Aceton isomer. Er entsteht durch Erhitzen von Glycerin mit Oxalsäure auf 190^0.

Dabei bildet sich zuerst der Ameisensäureäther des Glycerins, der bei 190^0 unter Kohlensäure- und Wasserabspaltung Allylalkohol liefert:

$$C_3H_5(OH)_2.O.CHO = C_3H_5OH + CO_2 + H_2O.$$

Der Allylalkohol ist eine farblose, eigenthümlich und stechend riechende Flüssigkeit, welche bei 97^0 siedet, mischbar mit Wasser und brennbar ist. Natrium löst sich darin unter Wasserstoffentwickelung zu Natriumallylat auf, C_3H_5ONa, welches mit Jodallyl den Allyläther $C_3H_5{-}O{-}C_3H_5$ liefert.

Der Allyläther ist eine bei 82^0 siedende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit.

Mit oxydirenden Mitteln behandelt, wird der Allylalkohol in den ihm entsprechenden Aldehyd (Acroleïn) und die ihm entsprechende Säure (Acrylsäure) übergeführt. Jedoch ist die Oxydation des Allylalkohols keine Methode, um das Acroleïn oder die Acrylsäure darzustellen, weil der grösste Theil des Allylalkohols dabei vollständig zerstört und in Essigsäure und Ameisensäure (Kohlensäure) verwandelt wird.

Acroleïn, Acrol $CH_2{=}CH{-}CHO$ oder C_3H_4O. Das Acroleïn wird durch Erhitzen von Glycerin, das man zur Erleichterung der Reaction mit glasiger Phosphorsäure oder primärem Kaliumsulfat versetzt, dargestellt. Das Glycerin spaltet dabei zwei Molecüle Wasser ab:

$$C_3H_8O_3 = C_3H_4O + 2H_2O.$$

Es ist eine höchst unangenehm riechende, die Schleimhäute stark angreifende, bei 52^0 siedende Flüssigkeit, schwer löslich in Wasser und leichter als dieses, so dass es als Oelschicht auf demselben schwimmt. In verschlossenen Gefässen aufbewahrt, verwandelt es sich allmählig in einen mit ihm polymeren Körper, Disacryl, eine weisse, flockige Substanz, deren Moleculargrösse nicht bekannt ist. Es vereinigt sich direct mit Salzsäure zu sog. salzsaurem Acroleïn $C_3H_4O.HCl$ oder $CH_3{-}CHCl{-}CHO$. Mit Natriumamalgam liefert es keinen Allylalkohol, sondern Propylalkohol:

$$CH_2{=}CH{-}CHO + 2\,H_2 = CH_3{-}CH_2{-}CH_2OH.$$

Als Aldehyd zeigt das Acroleïn alle für Aldehyde charakteristischen Eigenschaften, namentlich aber die, dass es leicht Sauerstoff aufnimmt und sich in seine Säure verwandelt. Kocht man es mit Silberoxyd, so entsteht ein Silberspiegel und zugleich das Silbersalz der

Acrylsäure $CH_2{=}CH{-}COOH$ oder $C_3H_4O_2$. Die Acrylsäure wird aus ihrer Silberverbindung durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt und stellt dann eine stechend sauer riechende, bei etwa 100° siedende Flüssigkeit dar. Sie ist eine einbasische Säure, deren Salze meist schwierig krystallisiren. Durch Oxydation zerfällt sie in Essigsäure und Ameisensäure oder Kohlensäure, durch Reduction mittelst Natriumamalgam wird sie in Propionsäure übergeführt:

$$C_3H_4O_2 + H_2 = C_3H_6O_2.$$

Destillirt man Allyljodid mit Cyankalium, so erhält man das

Allylcyanid $C_3H_5{-}CN$. Es kommt im käuflichen Senföl vor, ist eine farblose bei 118° siedende Flüssigkeit, welche mit Kalilauge behandelt, Ammoniak und Crotonsäure liefert:

$$C_3H_5{-}CN + KHO + H_2O = C_3H_5{-}COOK + NH_3.$$

Es heisst deshalb auch Crotonnitril.

Digerirt man Jodallyl mit Cyansilber, so erhält man

Isocyanallyl $C_3H_5{-}NC$, welches eine widrig riechende, bei 106° siedende Flüssigkeit ist und mit Säuren sich zersetzt in Ameisensäure und Allylamin:

$$C_3H_5NC + 2\,H_2O = C_3H_5NH_2 + CH_2O_2.$$

Allylsenföl oder **Senföl** par excellence $C_3H_5{-}NCS$. Das Senföl bildet sich, sobald die schwarzen Senfsamen mit Wasser befeuchtet werden; fertig gebildet kommt es in der Natur nicht vor, sondern entsteht erst durch einen eigenthümlichen Gährungsprocess.

Man befreit die schwarzen Senfsamen durch Pressen vom fetten Oel, benetzt sie mit Wasser, lässt sie einige Tage feucht stehen und destillirt sie alsdann mit Wasser. Man kann das Senföl auch aus Jodallyl und Sulfocyankalium darstellen.

Das Senföl ist eine farblose, bei 148° siedende Flüssigkeit von stechendem Geruch, der die Augen zu Thränen reizt, unlöslich in Wasser. Auf der Haut zieht es Blasen.

Durch Wasser zersetzt es sich langsam zu Cyanallyl und Schwefel. Durch Ammoniak wird es in den Allylsulfoharnstoff oder Thiosinamin $CS\langle^{NH \cdot C_3H_5}_{NH_2}$. übergeführt. Beim Erwärmen mit Bleioxyd erzeugt es Diallylharnstoff oder Sinapolin $CO\langle^{NH \cdot C_3H_5}_{NH \cdot C_3H_5}$.

Allylsulfid oder Knoblauchöl $^{C_3H_5}_{C_3H_5}\rangle S$. Es ist in den Zwiebeln des Knoblauchs (*Allium sativum*) enthalten und wird daraus durch Destillation mit Wasser dargestellt. Man kann es auch aus dem Allyljodid und Kaliumsulfid K_2S darstellen:

$$2C_3H_5J + K_2S = (C_3H_5)_2S + 2KJ.$$

Es ist eine farblose, nach Knoblauch riechende, in Wasser schwer lösliche, bei 140^0 siedende Flüssigkeit, die mit einigen Metallsalzen, namentlich Quecksilberchlorid, krystallisirende Verbindungen bildet.

Von anderen Derivaten des Propans wollen wir nur noch wenige kurz erwähnen, da ihre Bildung und ihre vorzüglichsten Eigenschaften aus den entsprechenden Aethylverbindungen hervorgehen.

Propylamin $CH_3{}^-CH_2{}^-CH_2(NH_2)$ Siedep. 79^0,

Isopropylamin $CH_3{}^-CH(NH_2){}^-CH_3$ Siedep. 50^0.

Beide sind alkalische Elüssigkeiten mit ammoniakalischem Geruch, und bilden mit Säuren wohlcharakterisirte Salze.

Amidomilchsäure, Alanin $CH_3{}^-CH(NH_2){}^-COOH$. Erhalten durch Kochen von Aldehydammoniak und Blausäure mit Chlorwasserstoffsäure:

$$CH_3{}^-CH(NH_2)(OH) + HCN + H_2O = CH_3{}^-CH(NH_2){}^-COOH + NH_3.$$

Das Alanin krystallisirt in rhombischen Säulen, die beim Erhitzen sich zersetzen in Aethylamin und Kohlensäure:

$$CH_3{}^-CH(NH_2){}^-COOH = CH_3{}^-CH_2(NH_2) + COO.$$

Es ist also die Amidosäure der gewöhnlichen Milchsäure und verhält sich auch in seinen chemischen Eigenschaften ähnlich dem Glycocoll.

Die Harnsäure und ihre Derivate, welche in die C_3-Gruppe gehören, weil in ihnen höchstens drei unter einander verbundene Kohlenstoffatome enthalten sind, werden wir der Uebersicht halber später in geschlossener Reihenfolge abhandeln.

C_4 Gruppe.

Butylverbindungen.

In der Butylgruppe sind naturgemäss die Isomeriefälle zahlreicher und mannigfaltiger als in den vorhergehenden Gruppen. Schon die von uns angenommene Grundverbindung des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff, C_4H_{10}, repräsentirt nicht mehr einen Körper, sondern tritt in zwei Modificationen auf, je nachdem im Propylwasserstoff:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_3,$$

von welchem die Butylgruppe sich ableiten lässt, ein Wasserstoffatom des CH_3 oder des CH_2 durch Methyl CH_3 vertreten ist. Wir haben also:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \quad \text{Butylwasserstoff}$$

$$\text{und} \quad CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 \quad \text{Isobutylwasserstoff.}$$

Ferner leuchtet ein, dass durch Substituirung irgend eines Elements oder eines Atomcomplexes für ein H der beiden Butylwasserstoffe je zwei Körper entstehen können, je nachdem diese Substituirung im normalen Butylwasserstoff im CH_3 oder im CH_2, im Isobutylwasserstoff im CH_3 oder im CH statthat. So gelangen wir also schon bei der Substituirung eines Atoms zu vier Isomeren, und selbstverständlich wächst diese Zahl noch bei weiterer Substituirung. Nun sind weder alle denkbaren Substitutionsfälle ausgeführt worden, noch werden wir alle schon ausgeführten hier erwähnen, wir müssen uns damit begnügen, die wichtigsten nur hervorzuheben.

1) Normales Butylchlorid $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2Cl$, aus dem entsprechenden Alkohol mit gasförmiger Salzsäure dargestellt. Es siedet bei 78°.

2) Pseudobutylchlorid oder secundäres Butylchlorid $CH_3{-}CH_2{-}CHCl{-}CH_3$, siedet bei circa 66°.

3) Isobutylchlorid $CH\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_2Cl\end{cases}$ siedet bei circa 70°.

4) Tertiäres Butylchlorid $CCl\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$.

Alle vier sind angenehm riechende, farblose Flüssigkeiten.

1) Normales Butyljodid $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2J$. Wie das Chlorid erhalten. Siedep. 130°.

2) Sekundäres Butyljodid $CH_3{-}CH_2{-}CHJ{-}CH_3$. Siedep. c. 120°.

3) Isobutyljodid $CH\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_2J\end{cases}$ Siedep. 121°.

4) Tertiäres Butyljodid $CJ\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$ Siedep. 99°.

1) Normaler Butylalkohol $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH$. Er ist aus der entsprechenden Buttersäure nach dem beim Propylalkohol beschriebenen Verfahren dargestellt worden.

Buttersaurer Kalk wurde mit ameisensaurem Kalk gemischt der trockenen Destillation unterworfen, aus dem Destillationsproduct der Butylaldehyd abgeschieden, und durch nascirenden Wasserstoff in den Butylalkohol übergeführt.

Er ist eine theils nach Alkohol, theils nach Fuselöl riechende, farblose Flüssigkeit, die in Wasser löslich, aber nicht damit mischbar ist. Er siedet bei 116°. Seine Eigenschaften sind analog denen der früher erwähnten Alkohole. Durch Oxydation geht er in Butylaldehyd und in normale Buttersäure über.

2) Secundärer Butylalkohol:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_3.$$

Er ist auf einem Umwege synthetisch dargestellt worden.

Dichloräther $\begin{matrix}CHCl_2{-}CH_2\\CH_3{-}CH_2\end{matrix}\!\!>\!O$ wurde mit Zinkäthyl in Chloräthyläther $\begin{matrix}CHCl(C_2H_5){-}CH_2\\CH_3{-}CH_2\end{matrix}\!\!>\!O$ übergeführt; dieser Chloräthyläther durch

Jodwasserstoffsäure zerlegt und in Butyljodid und Aethyljodid verwandelt:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5\text{-}CHCl\text{-}CH_2 \\ CH_3\text{-}CH_2 \end{matrix}\right\rangle O + 4\,HJ = C_2H_5\text{-}CHJ\text{-}CH_3 + CH_3\text{-}CH_2J$$
$$+ HCl + H_2O + J_2.$$

Das erhaltene Butyljodid wurde darauf mit feuchtem Silberoxyd in den Alkohol übergeführt:

$$2\,C_2H_5\text{-}CHJ\text{-}CH_3 + Ag_2O + H_2O = 2\,C_2H_5\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3 + 2\,AgJ.$$

Die Formel $C_2H_5\text{-}CHJ\text{-}CH_3$, kann, wie man leicht sieht, aufgelöst werden in $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CHJ\text{-}CH_3$, es ist also das secundäre Butyljodid, der daraus resultirende Butylalkohol ist also:

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3,$$

das ist der secundäre Butylalkohol.

Der secundäre Butylalkohol ist eine angenehm riechende, in Wasser lösliche, aber nicht damit mischbare Flüssigkeit, welche bei 99^0 siedet. Er spaltet leicht Wasser ab und verwandelt sich in Isobutylen $CH_3\text{-}CH\text{=}CH\text{-}CH_3$. Durch Oxydation geht er zuerst in ein Keton über:

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3 \text{ oder } \left.\begin{matrix} CH_3\text{-}CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\right\rangle CO,$$

also Methyl-Aethylketon, dann aber zerfällt er bei weiterer Oxydation in zwei Molecüle Essigsäure.

3. **Isobutylalkohol** $CH\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ - CH_3 \\ \diagdown CH_2OH \end{matrix}$. Er bildet sich in geringer Menge bei der alkoholischen Gährung des Zuckers und kommt daher im Rohspiritus vor.

Bei der Rectification des Rohspiritus geht er, nachdem der Aethylalkohol abdestillirt ist, mit dem sogenannten Fuselöl über und wird daraus gewonnen.

Er ist eine in Wasser lösliche, nicht damit mischbare, zugleich nach Alkohol und nach Fuselöl riechende Flüssigkeit, die bei 107^0 siedet. Durch Oxydation geht er zuerst in Isobutylaldehyd und dann in Isobuttersäure über.

4. Tertiärer Butylalkohol $C(OH)\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ - CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$ Trimethylcarbinol. Er ist aus Chloracetyl und Zinkmethyl dargestellt worden.

Lässt man die Mischung beider einige Zeit in gelinder Wärme stehen, so scheidet sich eine Verbindung von einem Molecül Acetyl-

chlorid und 2 Molecülen Zinkmethyl in Krystallen aus. Durch Wasserzusatz wird diese Doppelverbindung zersetzt in tertiären Butylalkohol, Zinkhydrat und Grubengas:

$$2\left[\underset{\text{Chloracetyl}}{CH_3{-}COCl}+2\underset{\text{Zinkmethyl}}{\frac{CH_3}{CH_3}{>}Zn}\right]+6H_2O=2\underset{\text{tertiärer Butylalkohol}}{CH_3{-}C(OH){<}\frac{CH_3}{CH_3}}$$
$$=4CH_4+3Zn(HO)_2+ZnCl_2.$$

Dieser Alkohol stellt eine ölige, bei gewöhnlicher Temperatur zu Krystallen erstarrende Flüssigkeit von charakteristischem, campherartigem Geruch dar, die bei 82^0 siedet. Er zerfällt leicht in Pseudobutylen $CH_2{=}C{<}\frac{CH_3}{CH_3}$ und Wasser. Bei der Oxydation giebt er hauptsächlich Essigsäure und Propionsäure neben Kohlensäure, d. h. oxydirter Ameisensäure.

Wir haben jetzt drei Arten von Alkoholen kennen gelernt. Die einen, die eigentlichen oder primären Alkohole, geben beim Oxydiren einen Aldehyd und eine Säure, ihr Hydroxyl ersetzt das H eines CH_3, so dass noch zwei H oxydirt werden können. Zu dieser Klasse gehören alle normalen Alkohole, ferner der Isobutylalkohol. Die zweite Gattung von Alkoholen umfasst diejenigen, welche ihr Hydroxyl an der Stelle eines H in einem CH_2 besitzen, sie haben nur noch ein oxydirbares H, sie geben also bei der Oxydation keinen Aldehyd und keine Säure, sondern im ersten Stadium ein Keton, und zerfallen bei fortschreitender Oxydation in Säuren von geringerem Kohlenstoffgehalt; ihr Molecül zerbricht und zwar an dem Kohlenstoff, an welchem das Hydroxyl gelagert ist:

$$\underset{\text{secundärer Butylalkohol}}{CH_3{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_3} \text{ giebt Essigsäure.}$$

Sie heissen secundäre Alkohole. Zu ihnen gehört der Isopropylalkohol und der secundäre Butylalkohol. Sie spalten leicht Wasser ab und geben einen Kohlenwasserstoff der Formel C_nH_{2n}, z. B.

$$CH_3{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_3=CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3+H_2O.$$

Die dritte Klasse von Alkoholen endlich, die tertiären Alkohole, begreift in sich alle diejenigen Alkohole, deren Hydroxyl den Wasserstoff eines CH vertritt, sie

besitzen an dem hydroxylirten Kohlenstoff keinen oxydirbaren Wasserstoff mehr, zerfallen also schon im ersten Stadium der Oxydation in Säuren von geringerem Kohlenstoffgehalte:

$$C(OH)\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$$ giebt Essigsäure und Ameisensäure.

Auch die tertiären Alkohole zeigen das Bestreben, Wasser abzuspalten und Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n} zu erzeugen, z. B.

$$\underset{CH_3}{CH_3{-}C(OH){-}CH_3} = \underset{CH_3}{CH_3{-}C{=}CH_2} + H_2O.$$

Es versteht sich von selbst, dass bei den secundären und tertiären Alkoholen alle anderen Affinitäten des hydroxylhaltigen Kohlenstoffs durch Kohlenwasserstoffreste gesättigt sein müssen:
CH(OH) bindet zwei Kohlenstoffatome mit je einer Affinität;
C(OH) bindet drei Kohlenstoffatome mit je einer Affinität.

Die isomeren Alkohole können in einander übergeführt werden, und zwar primäre in secundäre, diese in tertiäre, ja sogar zuweilen ein primärer in einen anderen mit ihm gleich zusammengesetzten primären Alkohol.

Unter den vier beschriebenen Butylalkoholen sind nur zwei, von denen sich Aldehyde herleiten, und zwar der normale Butylalkohol, von welchem der normale Butylaldehyd $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO$, (eine aldehydartig riechende, bei 75^0 siedende Flüssigkeit), und der Isobutylalkohol, von welchem der Isobutylaldehyd $CH_3{-}CH\begin{cases}CH_3\\CHO\end{cases}$, (ähnlich dem anderen Aldehyd, siedet bei 62^0) erhalten werden kann. Vom secundären Butylalkohol leitet sich ein Keton her, Methyl-Aethylketon $CO\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\end{cases}$, (ätherisch riechende Flüssigkeit, die bei 80^0 siedet), während vom tertiären Alkohol kein Oxydationsproduct mit 4 Kohlenstoffatomen möglich ist. Die beiden Aldehyde geben dann bei weiterer Oxydation zwei isomere einbasische Säuren, die Buttersäure und die Isobuttersäure.

Buttersäure $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$ oder $C_4H_8O_2$. Die Buttersäure kommt neben anderen Säuren als Glycerinäther (Butyrin) in der Butter vor.

Sie kommt ferner vor im Schweiss, in der Flüssigkeit der Muskeln und im Johannisbrot. Sie entsteht bei der Milchsäuregährung des Zuckers, findet sich daher im Sauerkraut, in den sauren Gurken etc. Ferner entsteht sie bei der Oxydation des normalen Butylalkohols.

Sie wird durch Gährenlassen des Zuckers dargestellt. Zucker wird mit Kreide, faulem Käse und Wasser angerührt mehrere Wochen bei 30—35° stehen gelassen. Anfangs bildet sich milchsaurer Kalk, der aber bei fortschreitender Gährung unter Wasserstoff- und Kohlensäureentwickelung in buttersauren Kalk übergeht:

$$\underset{\text{Milchsäure}}{2\,C_3H_6O_3} = \underset{\text{Buttersäure}}{C_4H_8O_2} + 2\,CO_2 + 2\,H_2.$$

Die Buttersäure ist eine farblose, stark saure Flüssigkeit, der Essigsäure ähnlich riechend und bei 157° siedend. Wenn sie eine Spur Ammoniak enthält, so wird ihr Geruch widerlich schweissartig. Sie ist mit Wasser mischbar, wird aber durch Auflösen von Salzen in dem Wasser abgeschieden. Ihre Salze krystallisiren. Sie bildet mit essigsauren Salzen Doppelverbindungen, in denen 1 Molecül buttersaures Salz mit 1 Molecül essigsauren Salzes vereinigt ist.

Isobuttersäure $CH_3-CH\left\langle\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}\right.$ oder $C_4H_8O_2$.

Die Isobuttersäure entsteht durch Oxydation des Isobutylalkohols. Ferner aus Isopropylcyanid durch Kochen mit Kali:

$$CH_3-CH\left\langle\begin{matrix}CN\\CH_3\end{matrix}\right. + KHO + H_2O = CH_3-CH\left\langle\begin{matrix}COOK\\CH_3\end{matrix}\right. + NH_3$$

Sie ist in ihren Eigenschaften der Buttersäure ähnlich, siedet aber bei 154°. Ihr Kalksalz und ihr Bleisalz unterscheiden sich namentlich von denen der Buttersäure. Buttersaurer Kalk ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem, isobuttersaurer Kalk in heissem leichter als in kaltem; buttersaures Blei krystallisirt, isobuttersaures Blei erstarrt zu einer harzähnlichen amorphen Masse.

Aus den beiden Butylwasserstoffen lassen sich theoretisch 6 Glycole herleiten:

1)	2)	3)	4)
$CH_2(OH)$	$CH_2(OH)$	$CH_2(OH)$	CH_3
CH_2	$CH(OH)$	CH_2	$CH\ (OH)$
CH_2	CH_2	$CH(OH)$	$CH\ (OH)$
$CH_2(OH)$	CH_3	CH_3	CH_3

$$5)\ CH\left\langle\begin{matrix}CH_2(OH)\\CH_2(OH)\\CH_3\end{matrix}\right. \qquad 6)\ C(OH)\left\langle\begin{matrix}CH_2(OH)\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.$$

Von diesen sechs ist nur eines bekannt (das sechste?) und auch dieses nur wenig untersucht. Es siedet bei 183^0, und ist in seinen Eigenschaften dem Aethylglycol analog. Von den

Butyglycolsäuren sind drei bekannt. Die α und β Oxybuttersäure, deren Constitution zwar nicht mit Sicherheit festgestellt, aber jedenfalls von einem der Glycole 1) 2) 3) abzuleiten ist, und die Acetonsäure, welche wahrscheinlich vom bekannten Butyglycol sich herleitet, und die Constitution $C(HO)\begin{cases}COOH\\CH_3\\CH_3\end{cases}$ besitzt. Sie ist vom Aceton durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf dasselbe nach dem beim Aldehyd (Seite 100) erwähnten Verfahren dargestellt worden:

$$CH_3{-}CO{-}CH_3 + CNH + HCl + 2\,H_2O = CH_3{-}COH\langle{}^{COOH}_{CH_3} + NH_4Cl.$$

Ferner sind beide möglichen Dicarboxylsäuren in der C_4 Gruppe bekannt:

$$\begin{matrix}COOH\\|\\CH_2\\|\\CH_2\\|\\COOH\end{matrix} \quad \text{und} \quad CH\begin{cases}COOH\\COOH.\\CH_3\end{cases}$$

Der ersten Formel entspricht die Bernsteinsäure, der zweiten die Isobernsteinsäure oder Aethylidenbernsteinsäure.

Bernsteinsäure, Succinylsäure, *Acidum succinicum*, $COOH{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$ oder $C_4H_6O_4$, findet sich fertig gebildet im Bernstein, in manchen Pflanzen und im thierischen Organismus.

Sie entsteht in geringer Menge bei der alkoholischen Gährung des Zuckers, ferner durch Reduction der gleich zu erwähnenden Aepfelsäure und Weinsäure mittelst Jodwasserstoffsäure:

$$\underset{\text{Aepfelsäure}}{C_4H_6O_5} + 2\,HJ = C_4H_6O_4 + H_2O + J_2$$

$$\underset{\text{Weinsäure}}{C_4H_6O_6} + 4\,HJ = C_4H_6O_4 + 2H_2O + 2\,J_2,$$

endlich aus Aethylencyanid $C_2H_4(CN)_2$:

$$\begin{matrix}CH_2{-}CN\\|\\CH_2{-}CN\end{matrix} + 4\,H_2O = \begin{matrix}CH_2{-}COOH\\|\\CH_2{-}COOH\end{matrix} + 2\,NH_3.$$

Sie wird gewöhnlich durch Destillation des Bernsteins dargestellt.

Die Bernsteinsäure krystallisirt in monoklinometrischen Prismen, die bei 180^0 schmelzen und bei 235^0 unter theil-

weiser Anhydridbildung sieden. Sie ist löslich in Wasser und heissem Alkohol. Ihre Dämpfe reizen zum Husten. Sie ist eine zweibasische Säure, welche mit Basen zwei Reihen von Salzen, von denen die der Alkalien in Wasser leicht, die der anderen Metalle schwer oder gar nicht löslich sind, bildet. Mit Phosphorpentachlorid liefert sie Succinylchlorid $\begin{matrix} CH_2{-}COCl \\ | \\ CH_2{-}COCl \end{matrix}$, eine ölige, bei 190° siedende, durch Wasser zersetzbare, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche mit Ammoniak Succinamid $\begin{matrix} CH_2{-}CONH_2 \\ | \\ CH_2{-}CONH_2 \end{matrix}$ erzeugt.

Das Succinamid krystallisirt in weissen, in Wasser leicht löslichen Nadeln, spaltet beim Erhitzen Ammoniak ab und giebt Succinimid

$$\begin{matrix} CH_2{-}CO \\ | \\ CH_2{-}CO \end{matrix}\!\!>NH,$$

welches gleichfalls in farblosen Nadeln krystallisirt.

Brom wirkt auf Bernsteinsäure ein, indem es Wasserstoff austauscht. Es ist eine Monobrombernsteinsäure:

$$\begin{matrix} CHBr{-}COOH \\ | \\ CH_2{-}COOH \end{matrix},$$

eine warzenförmig krystallisirende Substanz, und eine Bibrombernsteinsäure $\begin{matrix} CBr_2{-}COOH \\ | \\ CH_2{-}COOH \end{matrix}$, ebenfalls ein krystallinischer Körper, auf diesem Wege dargestellt worden.

Durch wiederholte Destillation geht die Bernsteinsäure in Bernsteinsäureanhydrid über: $\begin{matrix} CH_2{-}CO \\ | \\ CH_2{-}CO \end{matrix}\!\!>O$, farblose Krystalle, die bei 120° schmelzen und bei 250° sieden. Mit Wasser gekocht, geht das Anhydrid wieder in die Säure über:

$$\begin{matrix} CH_2{-}CO \\ | \\ CH_2{-}CO \end{matrix}\!\!>O + H_2O = \begin{matrix} CH_2{-}COOH \\ | \\ CH_2{-}COOH \end{matrix}.$$

Durch Reduction kann die Bernsteinsäure in normale Buttersäure übergeführt werden:

$$\begin{matrix} CH_2{-}COOH \\ | \\ CH_2{-}COOH \end{matrix} + 3\,H_2 = \begin{matrix} CH_2{-}CH_3 \\ | \\ CH_2{-}COOH \end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Isobernsteinsäure, Aethylidenbernsteinsäure $CH_3{-}CH<\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$ oder $C_4H_6O_4$. Sie ist aus Cyanpropionsäure dargestellt worden:

$$CH_3{-}CH\langle{}^{CN}_{COOH} + 2\,H_2O = CH_3{-}CH\langle{}^{COOH}_{COOH} + NH_3,$$

bildet bei 130° schmelzende Krystalle, und ist in Wasser löslicher als die gewöhnliche Bernsteinsäure.

In den beiden CH_2 der gewöhnlichen Bernsteinsäure können die Wasserstoffe noch durch Hydroxyle ersetzt werden, und man erhält so eine Reihe von Dicarbonsäuren mit höherem Sauerstoffgehalt als die Bernsteinsäure besitzt.

Aepfelsäure, *Acidum malicum*, $\begin{matrix} CH(OH){-}COOH \\ | \\ CH_2{-}COOH \end{matrix}$ oder $C_4H_6O_5$. Die Aepfelsäure kommt in vielen sauren Früchten (sauren Aepfeln, Stachelbeeren, Vogelbeeren) vor. Sie entsteht aus Monobrombernsteinsäure durch Kochen mit Silberoxyd.

Sie wird gewöhnlich aus dem Saft der Vogelbeeren dargestellt.

Sie bildet eine schwierig krystallisirende feste Masse, die an der Luft zerfliesst, in Wasser und Alkohol leicht löslich ist, bei 83° schmilzt und in höherer Temperatur sich zersetzt. Sie ist zweibasisch und bildet zwei Reihen von Salzen. Sie steht zur Bernsteinsäure in derselben Beziehung, wie die Glycolsäure zur Essigsäure, und wird durch Jodwasserstoffsäure in Bernsteinsäure übergeführt. Mit chromsaurem Kalium digerirt, wird sie unter Kohlensäureabspaltung in Malonsäure (Seite 101) verwandelt:

$$\begin{matrix} CH(OH){-}COOH \\ | \\ CH_2{-}COOH \end{matrix} + O_2 = \begin{matrix} COOH \\ | \\ CH_2{-}COOH \end{matrix} + CO_2 + H_2O.$$

Mit Hefe zusammengebracht, erleidet sie eine eigenthümliche Gährung und liefert Bernsteinsäure, Essigsäure und Buttersäure.

Die natürlich vorkommende Aepfelsäure dreht die Polarisationsebene nach links. Die künstlich aus Bernsteinsäure dargestellte ist optisch unwirksam. Wir werden diesen physikalischen Unterschied bei chemischer Identität in schärferer Weise bei der Weinsäure kennen lernen. Ein genügender Grund dafür ist noch nicht gefunden.

Eine Amidoverbindung der Aepfelsäure ist erwähnenswerth: das Asparagin $\begin{matrix} CH_2{-}CO(NH_2) \\ | \\ CH(NH_2){-}CO(OH) \end{matrix}$ oder $C_4H_8N_2O_3$.

Es kommt in den Spargeln, dem Süssholz, und in den Keimen vieler Pflanzen vor. Es bildet wasserhelle Krystalle, ist löslich in Wasser und verbindet sich sowohl mit Säuren wie mit Basen. In Berührung mit faulenden Körpern geht es in Bernsteinsäure über, durch salpetrige Säure aber in Aepfelsäure:

$$\begin{matrix} CH_2{-}CO(NH_2) \\ CH(NH_2){-}COOH \end{matrix} + N_2O_3 = \begin{matrix} CH_2{-}COOH \\ CH(OH){-}COOH \end{matrix} + H_2O + 2N_2.$$

Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien tauscht es ein Amid gegen Hydroxyl aus und geht in Asparaginsäure über:

$$\begin{matrix} CH_2{-}CO(NH_2) \\ CH(NH_2){-}COOH \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_2{-}CO(NH_2) \\ CH(OH){-}COOH \end{matrix} + NH_3.$$

Sowohl das Asparagin wie die Asparaginsäure drehen die Polarisationsebene.

Weinsäure, *Acidum tartaricum*, $\begin{matrix} CH(OH){-}COOH \\ CH(OH){-}COOH \end{matrix}$ oder $C_4H_6O_6$. Die Weinsäure kommt in verschiedenen Früchten, namentlich in den Trauben vor. Sie entsteht durch Oxydation des Milchzuckers, ferner aus der Bibrombernsteinsäure beim Kochen derselben mit Silberoxyd.

Beim Lagern junger Weine setzt sich an die Wände der Fässer eine dicke Kruste an, welche das saure Kaliumsalz der Weinsäure und das Kalksalz derselben ist. Im Most waren beide gelöst, aber durch die fortschreitende Gährung des Mostes wird der Wein alkoholreicher, und beide Salze werden dadurch aus dem Weine gefällt. Dieser Absatz des Weines heisst roher Weinstein und liefert das Material zur Darstellung der Weinsäure.

Die Weinsäure krystallisirt in monoklinischen Prismen, ist leicht in Wasser und in Alkohol löslich. Sie ist zweibasisch und bildet zwei Reihen von Salzen.

Bei 135° schmilzt sie, ist aber nach dem Erkalten eine gummiartige Masse (Metaweinsäure), deren Salze beim Kochen mit Wasser sich wieder in gewöhnliche weinsaure Salze umwandeln. Beim Erhitzen auf 150° spaltet sie Wasser ab und verwandelt sich in Diweinsäure $C_8H_{10}O_{11}$, eine amorphe, zerfliessliche Masse. Beim weiteren Erhitzen auf 180° spaltet sie noch mehr Wasser ab und liefert sog. Weinsäureanhydrid oder Tartrelsäure $C_8H_8O_{10}$. Trocken der Destillation unterworfen, zersetzt sie sich und liefert eine grosse Anzahl von Producten, unter denen wir hier die Brenzweinsäure $C_5H_8O_4$ und Brenztraubensäure $C_3H_4O_3$ hervorheben. Mit conc. Salpetersäure liefert sie den Salpetersäureäther, Nitro-

weinsäure genannt, $\begin{matrix} CH(ONO_2)-COOH \\ CH(ONO_2)-COOH \end{matrix}$, die beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösung in Kohlensäure, Salpetrigsäureanhydrid und Tartronsäure $C_3H_4O_5$ (s. S. 104) zerfällt.

Von den Salzen sind hervorzuheben:

Saures weinsaures Kalium, auch **Weinstein** genannt, *Tartarus*, $C_4H_5KO_6$. Ein in kaltem Wasser schwer lösliches Salz, das deshalb für die Weinsäure charakteristisch ist.

Neutrales weinsaures Kalium, *Kali tartaricum*, $C_4H_4K_2O_6$, in Wasser leicht lösliche Krystalle bildend. Durch Säuren wird dieses Salz in das vorhergehende verwandelt.

Weinsaures Kalium-Natrium, $C_4H_4KNaO_6$, Seignettesalz, *Tartarus natronatus*, bildet grosse, wasserhelle, rhombische Säulen, die in Wasser leicht löslich sind.

Weinsaurer Kalk $C_4H_4CaO_4$, eine in kaltem Wasser fast unlösliche Verbindung, die in kalter Kalilauge löslich ist, durch Kochen aber wieder abgeschieden wird. Dieses Verhalten des Kalksalzes ist charakteristisch für Weinsäure und dient als Erkennungsmittel derselben.

Weinsaures Antimonoxyd-Kalium, $C_4H_4K(SbO)O_6$, Brechweinstein, *Tartărus stibiatus*. Es wird erhalten durch Kochen von Weinstein mit Antimonoxyd. Es bildet farblose, rhombische Octaëder, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Es wirkt brechenerregend. Bei 200^0 spaltet es ein Molecül Wasser ab und liefert die Verbindung $C_4H_2KSbO_6$.

Physicalisch lassen sich vier Modificationen der Weinsäure unterscheiden, die jedoch in ihren chemischen Eigenschaften identisch sind:

1) Die inactive Weinsäure. Sie wirkt nicht auf polarisirtes Licht. Alle künstlich dargestellte Weinsäure (aus Bibrombernsteinsäure z. B.) ist inactiv. Mit Wasser längere Zeit auf 150^0 (in geschlossenen Röhren) erhitzt liefert sie

2) Die Traubensäure. Diese wirkt zwar auch nicht auf polarisirtes Licht, kann aber in wirksame Weinsäure übergeführt werden. Lässt man nämlich das Natrium-Ammoniumsalz derselben, $C_4H_4Na(NH_4)O_6$, krystallisiren, so ent-

stehen zwei Gattungen sonst gleicher Krystalle, die sich jedoch von einander so unterscheiden, dass die eine Gattung genau das Spiegelbild der anderen ist, namentlich dass eine hemiedrische Fläche bei den einen rechts, bei den anderen in gleicher Stellung links sich befindet. Trennt man jede Gattung durch Auslesen der Krystalle und stellt aus ihnen dann die freie Säure dar, so geben die einen

3) Die Rechtsweinsäure, welche die Polarisationsebene nach rechts dreht, und die anderen

4) Die Linksweinsäure, welche die Polarisationsebene um gleich viele Grade nach links dreht.

Die gewöhnliche Weinsäure ist Rechtsweinsäure.

Ein dreiatomiger Alkohol, ein Butylglycerin ist nicht bekannt, dagegen ein vieratomiger, d. h. der sauerstoffreichste Alkohol in dieser Reihe, welcher denkbar ist.

Erythrit $\begin{matrix} CH(OH)^{-}CH_2(OH) \\ | \\ CH(OH)^{-}CH_2(OH) \end{matrix}$ oder $C_4H_{10}O_4$. Er kommt in der Natur vor und wird aus Erythrin, einem Bestandtheile einiger Farbstoffe dargestellt. Er bildet grosse, wasserhelle, süss schmeckende Krystalle, die bei 120^0 schmelzen und in Wasser leicht löslich sind. Durch Salpetersäure wird ein dem Nitroglycerin analoger, heftig explodirender Körper gebildet, der Nitroerythrit, in welchem die vier Hydroxylwasserstoffe durch Salpetersäurereste ausgetauscht sind: $C_4H_6(ONO_2)_4$.

Durch Jodwasserstoffsäure wird er in secundäres Butyljodid übergeführt (wie Glycerin in Isopropyljodid). Er kann zu Erythritsäure oxydirt werden: $\begin{matrix} CH(OH)^{-}COOH \\ | \\ CH(OH)^{-}CH_2(OH) \end{matrix}$, die zu ihm in demselben Verhältniss steht, wie die Glycerinsäure zum Glycerin.

Die Weinsäure könnte, obwohl sie noch nicht aus ihm dargestellt worden ist, als seine Dicarboxylsäure betrachtet werden, und hätte dann zu ihm dieselbe Beziehung, wie die Oxalsäure zum Glycol.

Noch sind einige Sauerstoff-haltige Verbindungen der C_4 Gruppe zu erwähnen, welche ungesättigte Verbindungen sind, und zu den entsprechenden Butylverbindungen in der-

selben Beziehung stehen, wie die Allylverbindungen zu den Propylkörpern: Crotonaldehyd und Crotonsäure.

Der Crotonaldehyd, C_4H_6O, ist vorzüglich aus dem gewöhnlichen Aldehyd C_2H_4O durch Condensation desselben erhalten worden.

Seine Constitution ist: $CH_3{-}CH{=}CH{-}CHO$.

$$CH_3{-}CHO + CH_3{-}CHO = CH_3{-}CH{=}CH{-}CHO + H_2O.$$

Es ist eine stechend riechende, bei 105⁰ siedende Flüssigkeit. Durch Oxydation erhält man daraus die Crotonsäure $CH_3{-}CH{=}CH{-}COOH$ oder $C_4H_6O_2$, eine bei 72⁰ schmelzende, bei 184⁰ siedende einbasische Säure, welche auch aus Cyanallyl C_3H_5CN und Kali erhalten werden kann.

Vom Crotonaldehyd leitet sich ein dem Chloral analog zusammengesetzter und mit analogen Eigenschaften begabter Körper her, das Crotonchloral

$$C_4H_3Cl_3O = CCl_3{-}CH{=}CH{-}CHO,$$

eine bei 164⁰ siedende, farblose, ölige Flüssigkeit, die sich mit Wasser zu Crotonchloralhydrat $C_4H_3Cl_3O + H_2O$ verbindet, und damit einen in weissen, in Wasser schwer löslichen Blättchen krystallisirenden Körper liefert. Das Crotonchloral wird durch Alkalien zersetzt in Ameisensäure, Salzsäure und Dichlorallylen $C_3H_2Cl_2$:

$$C_4H_3Cl_3O + 2\,KHO = C_3H_2Cl_2 + KCl + CHKO_2 + H_2O.$$

Erhitzt man Aepfelsäure auf 150⁰, so geht sie unter Wasserabspaltung über in

Fumarsäure $\begin{matrix} CH{-}COOH \\ \| \\ CH{-}COOH \end{matrix}$ oder $C_4H_4O_4$.

$$\begin{matrix} CH(OH){-}COOH \\ | \\ CH_2{-}COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH{-}COOH \\ \| \\ CH{-}COOH \end{matrix} + H_2O.$$

Die Fumarsäure kommt in manchen Pflanzen vor (im isländischen Moos, im *fumaria officinalis*). Sie ist eine in feinen Nadeln krystallisirende Substanz, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Bei 200⁰ ist sie flüchtig, geht aber dabei über in die isomere

Maleïnsäure (vielleicht $CH_2{=}C\left\langle\begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}\right.$), welche bei 130⁰ schmilzt, leicht löslich in Wasser ist und längere Zeit auf 130⁰ erhitzt, sich wieder in Fumarsäure zurückverwandelt. Beide Säuren gehen durch Reduction in Bernsteinsäure über. Diese beiden Säuren zeichnen sich also gleichfalls durch ihren Mindergehalt an Wasserstoff aus.

Von anderen Verbindungen in dieser Gruppe wollen wir nur noch anführen

das Butylamin $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2(NH_2)$ oder $C_4H_9(NH_2)$, das bei 75⁰ siedet, und

das Isobutylamin $\begin{matrix} CH_3{-}CH{-}CH_2(NH_2) \\ \quad | \\ \quad CH_3 \end{matrix}$ oder $C_4H_9(NH_2)$, das bei 70⁰ siedet.

Beide Flüssigkeiten haben ammoniakalischen Geruch und basische Eigenschaften, sie bilden mit Säuren krystallisirende Salze.

C_5 Gruppe.

Amylverbindungen.

In der Amyl- oder Quintanreihe, in welcher schon die Atome der gesättigten Wasserstoffverbindung C_5H_{12} in drei verschiedenen Weisen gelagert sein können:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3,$$

$$CH_3{-}CH_2{-}CH\left\langle\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right.$$

$$\text{und } \begin{matrix} & CH_3 & \\ & | & \\ CH_3{-} & C & {-}CH_3 \\ & | & \\ & CH_3 & \end{matrix}$$

bieten sich zwar sehr viele Fälle von Isomerien dar, allein nur ein geringer Theil von ihnen ist bekannt, und auch von den bekannten Verbindungen ist die Constitution nicht immer mit Sicherheit nachgewiesen.

Von den acht theoretisch möglichen Alkoholen sind fünf bekannt, von denen zwei primäre Alkohole sind, zwei secundäre und einer tertiär.

Normaler Amylalkohol

$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2(OH)$ oder $C_5H_{12}O$,

aus der normalen Valeriansäure dargestellt, ist eine erstickend riechende, bei 137° siedende, farblose Flüssigkeit. Aus diesem Alkohol ist das Chlorid $C_5H_{11}Cl$ dargestellt worden, welches bei 107° siedet, das Bromid (Siedep. 129°) und das Jodid (Siedep. 155°).

Durch Oxydation geht er in normalen Valeraldehyd und normale Valeriansäure über.

2) Gewöhnlicher Amylalkohol oder **Gährungsamylalkohol,**

$$\begin{array}{l} \;\;CH_3 \\ \;\;| \\ HC{-}CH_3 \\ \;\;| \\ \;\;CH_2{-}CH_2(OH) \end{array}$$

oder $C_5H_{12}O$, ist der Hauptbestandtheil des Fuselöls. Er wird bei der alkoholischen Gährung des Zuckers gebildet und von dem Rohspiritus durch Destillation getrennt. Der Amylalkohol siedet bei 132°, ist eine farblose Flüssigkeit, deren widriger Geruch zum Husten reizt. Das aus ihm dargestellte Chlorid $C_5H_{11}Cl$ siedet bei 102°, das Jodid bei 147°.

Aus ihm sind fast alle Derivate dargestellt worden, welche aus dem Aethylalkohol erhalten worden sind. Wir unterlassen deren Beschreibung, weil ihre Constitution und ihre charakteristischen Eigenschaften sich aus ihrer Vergleichung mit den entsprechenden Aethylkörpern ergiebt.

Durch Oxydation geht er in Valeraldehyd und in Valeriansäure über, die natürlich beide von dem normalen Aldehyd und der normalen Säure in ihren Eigenschaften differiren.

3) Amylenhydrat, wahrscheinlich

$$CH_3{-}CH(OH){-}CH\langle{}^{CH_3}_{CH_3} \quad (= C_5H_{12}O)$$

constituirt, ist ein secundärer Alkohol.

Er ist aus Amylen dargestellt worden, indem man dieses durch Jodwasserstoffsäure in das Isojodamyl $C_5H_{11}J$ und dann in den Alkohol umwandelte.

Er ist eine in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, welche bei 108° siedet. Durch Oxydation geht er in ein Keton über.

4) Propylmethylcarbinol

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_3.$$

Siedet bei 120° und ist gleichfalls ein secundärer Alkohol.

5) Aethyldimethylcarbinol $CH_3{-}CH_2{-}C(OH){-}CH_3$, ($CH_3$ an C)
siedet bei 100° und ist ein tertiärer Alkohol. Bei der Oxydation liefert dieser Alkohol nur Essigsäure.

Von Aldehyden sind bekannt:

1) der normale Valeraldehyd (Siedep. 102°) und
2) der gewöhnliche Valeraldehyd (Siedep. 92°).

Beide Aldehyde sind Flüssigkeiten von dem gewöhnlichen Aldehyd ähnlichem, erstickendem Geruch.

Alle drei nach unserer Theorie möglichen Säuren sind bekannt:

1) Normale Valeriansäure

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH \text{ oder } C_5H_{10}O_2.$$

Sie wurde aus normalem Cyanbutyl durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge erhalten. Sie besitzt einen der Buttersäure ähnlichen Geruch, ist in Wasser etwas löslich und siedet bei 185°. Sie unterscheidet sich in ihren Eigenschaften sowohl wie in ihren Salzen von der

2) gewöhnlichen Valeriansäure, oder **Baldriansäure**, *Acidum valerianicum:*

$$\begin{array}{l} \;\;CH_3 \\ \;\;| \\ HC{-}CH_3 \\ \;\;| \\ \;\;CH_2{-}COOH \end{array}$$

oder $C_5H_{10}O_2$. Diese kommt in der Baldrianwurzel und neben Buttersäure im faulenden Käse vor. Man stellt sie entweder aus der Baldrianwurzel oder durch Oxydation des Gährungsamylalkohols dar. Sie ist eine eigenthümlich nach faulem Käse riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser, und siedet bei 175°. Sie bildet krystallisirende Salze.

Von den Salzen der gewöhnlichen Valeriansäure sind hervorzuheben:

Valeriansaures Wismuth, ***Bismuthum valerianicum***, $Bi(OH)_2C_5H_9O_2$, (also ein basisches, dem basisch salpetersauren Wismuth analog zusammengesetztes Salz). Es ist ein weisses, nach Baldriansäure riechendes, in Wasser unlösliches Pulver.

Valeriansaures Zink, *Zincum valerianicum*, $Zn(C_5H_9O_2)_2$, durch Auflösen von Zinkcarbonat in Baldriansäure darstellbar, bil-

det weisse, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche, nach Baldriansäure riechende, süss und adstringirend schmeckende Krystalle.

3) Trimethylessigsäure $CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{C}}-COOH = C_5H_{10}O_2$, durch Digestion von tertiärem Butyljodid mit Cyankalium und Zerlegung des entstehenden Cyanids mit Kalilauge erhalten:

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{C}J-CH_3 + KCN = CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{C}(CN)-CH_3 + KJ$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{C}(CN)-CH_3 + KHO + H_2O = CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{C}(COOK)-CH_3 + NH_3,$$

ist eine feste, bei 34° schmelzende, bei 161° siedende Masse.

Es sind ferner bekannt ein Amylglycol $C_5H_{12}O_2$, zwei Amylglycolsäuren $C_5H_{10}O_3$, zwei Dicarboxylsäuren $C_5H_8O_4$, die Lipinsäure, und die Brenzweinsäure, welche letztere die Constitution

$$\begin{array}{l} \;\;CH_3 \\ HC-COOH \\ \;\;CH_2-COOH \end{array}$$

besitzt und sowohl durch Destillation der Weinsäure (s. S. 118).

$$2C_4H_6O_6 = C_5H_8O_4 + 3CO_2 + 2H_2O$$

als auch aus Propylencyanid $CH_3-CH(CN)-CH_2(CN)$ dargestellt worden ist.

Zu den ungesättigten Verbindungen dieser Reihe gehört die Angelicasäure $C_5H_8O_2$, welche in der Angelikawurzel vorkommt. Sie krystallisirt in wasserhellen Säulen, welche bei 45° schmelzen und bei 190° sieden. Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich.

C_6 Gruppe.

Hexylverbindungen.

Noch weniger vollständig gekannt und minder aufgeklärt in ihrer Constitution sind die Verbindungen der C_6 Gruppe.

In diese Reihe gehört eine Klasse von Körpern, die von äusserster Wichtigkeit für den Lebensprocess sind, die sogenannten Kohlenhydrate, welche ihren Namen dem Umstande verdanken, dass sie fast alle Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältniss besitzen, wie diese beiden Elemente Wasser bilden.

Wir erwähnen nur den Hexylalkohol, welcher im Fuselöl vorkommt, $C_6H_{14}O$, bei etwa 150° siedet und kein normaler, aber ein primärer Alkohol ist. Mit ihm isomer ist ein aus dem Mannit durch Jodwasserstoffsäure erhaltener secundärer Hexylalkohol $C_6H_{14}O$, der bei 137° siedet und durch Oxydation ein Keton giebt.

Als einbasische Säure dieser Reihe ist zu erwähnen:

Capronsäure $C_6H_{12}O_2$, welche in der Butter und in anderen Fetten vorkommt. Sie siedet bei 203°, und ist in Wasser schwer löslich.

Ferner ist hervorzuheben eine Glycolsäure dieser Reihe, die Leucinsäure $C_6H_{12}O_3$ und deren Amidosäure, die zu ihr in demselben Verhältniss steht, wie das Glycocoll zur Aethylglycolsäure, das **Leucin** $C_6H_{13}NO_2 = C_5H_{10}(NH_2)COOH$. Das Leucin kommt im Pancreas, im Speichel etc. vor und ist auch ein Zersetzungsproduct der Eiweisskörper. Es bildet weisse, in Wasser lösliche Blättchen, und liefert mit Kaliumhydrat geschmolzen unter Ammoniak- und Wasserstoffentwickelung Kaliumcarbonat und baldriansaures Kalium:

$$C_6H_{13}NO_2 + 3\,KHO = K_2CO_3 + C_5H_9KO_2 + NH_3 + 2\,H_2.$$

Von hervorragender Bedeutung ist die

Citronensäure, *Acidum citricum*, $C_6H_8O_7$. Sie ist eine Tricarbonsäure, also dreibasisch. Sie kommt in den Citronen

und anderen sauren Früchten vor, wird aus dem Citronensaft dargestellt und krystallisirt in grossen wasserhellen Säulen mit einem Molecül Wasser. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol und ist an feuchter Luft zerfliesslich. In wässeriger Lösung sich selbst überlassen, zersetzt sie sich unter Schimmelbildung.

Beim Erhitzen über 150° giebt sie Wasser aus, und es bleibt Aconitsäure $C_6H_6O_6$ zurück, die weiter erhitzt unter Kohlensäureentwickelung in die beiden isomeren Säuren, Citraconsäure und Itaconsäure $C_5H_6O_4$, übergeht. Diese beiden Dicarboxylsäuren der C_5-Gruppe können die eine in die andere übergeführt werden, ausserdem liefert die Citraconsäure beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure noch eine dritte isomere Säure, die Mesaconsäure $C_5H_6O_4$.

Die Citronensäure liefert als dreibasische Säure drei Reihen von Salzen, von denen die der Alkalien in Wasser leicht, die der anderen Metalle (namentlich die neutralen Salze) schwer löslich sind. Hervorzuheben sind:

Citronensaures Calcium $Ca_3(C_6H_5O_7)_2$, ein weisses, krystallinisches Pulver, das in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem jedoch ganz unlöslich ist und daher beim Kochen seiner kalt gesättigten Lösung sich ausscheidet (Charakteristisch für Citronensäure).

Citronensaures Magnesium, *Magnesia citrica*, $Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + 14 H_2O$, erhalten durch Neutralisation von Citronensäure mit Magnesiumcarbonat, ist eine in Wasser sich langsam aber reichlich lösende krystallinische Masse.

Citronensaures Eisenoxyd, *Ferrum citricum oxydatum* $Fe_2(C_6H_5O_7)_2$, durch Auflösen von Ferrihydrat in Citronensäure zu erhalten, bildet eine braunrothe, in Wasser leicht lösliche Masse. Ausser diesem Salz ist noch eine Doppelverbindung von citronensaurem Eisenoxyd mit citronensaurem Ammoniak officinell, *Ferrum citricum ammoniatum*, die ebenfalls eine rothbraune, amorphe, in Wasser leicht lösliche Substanz darstellt.

Als sechsatomiger Alkohol der Hexylgruppe ist noch hervorzuheben der

Mannit $C_6H_{14}O_6$, der sich vorzüglich in der Manna (dem eingetrockneten Saft der Mannaesche) findet. Er steht in naher Beziehung zu den verschiedenen Zuckerarten und kann aus ihnen durch Reduction gewonnen werden:

$$C_6H_{12}O_6 + H_2 = C_6H_{14}O_6.$$

Er krystallisirt in Prismen oder Nadeln, die bei 165° schmelzen, ist nicht gährungsfähig, verliert beim Erhitzen

auf 200° ein Mol. Wasser und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen vollständig.

Er vereinigt sich mit Säuren zu Aethern. Mit Jodwasserstoffsäure digerirt, liefert er ein Hexyljodid:

$$C_6H_{14}O_6 + 11\,HJ = C_6H_{13}J + 6\,H_2O + 5\,J_2.$$

Mit Salpetersäure liefert er einen Salpetersäure-Aether, Nitromannit $C_6H_8(ONO_2)_6$, welcher in Nadeln krystallisirt und explosiv ist. Durch Oxydation geht der Mannit in Mannitsäure $C_6H_{12}O_7$ und Zuckersäure $C_6H_{10}O_8$ über.

Isomer mit Mannit ist Dulcit $C_6H_{14}O_6$, welcher ebenfalls ein sechsatomiger Alkohol ist, grosse Krystalle bildet, ein Nitrodulcit $C_6H_8(NO_3)_6$ liefert, und sich in allen Reactionen dem Mannit ähnlich verhält. Er schmilzt bei 182° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Durch Oxydation geht er in Schleimsäure $C_6H_{10}O_8$ über.

Zuckersäure und Schleimsäure $C_6H_{10}O_8$ entstehen bei der Oxydation vieler Zucker- und Gummiarten. Die Zuckersäure krystallisirt nicht und ist zerfliesslich, die Schleimsäure krystallisirt und ist in Wasser fast unlöslich. Sie sind beide zweibasische Säuren.

Dem Mannit schliessen sich zwei zuckerähnliche Stoffe an, die durch den Mindergehalt von H_2O sich von ihm unterscheiden, Quercit und Pinit $C_6H_{12}O_5$, die beide krystallisiren und beim Erhitzen sich zersetzen. Quercit kommt in den Eicheln, Pinit im Harze von *Pinus lambertiana* (in Californien) vor.

Die Kohlenhydrate werden später für sich abgehandelt werden.

Der Verbindungen mit höherem Kohlenstoff giebt es nur wenige in jeder Gruppe, wir werden sie daher ohne Gruppengliederung nach einander erwähnen. Ihre Constitution ist meist noch unbekannt.

Heptylalkohol, Oenanthylalkohol $C_7H_{16}O$, aus dem Heptylwasserstoff dargestellt, siedet bei 165°.

Oenanthsäure $C_7H_{14}O_2$, entsteht bei der Oxydation des Ricinusöls, ist fast unlöslich in Wasser und siedet bei 219°.

Octylalkohol, Caprylalkohol $C_8H_{18}O$, wird aus Ricinusöl dargestellt. Er ist ein bei 179° siedendes Oel.

Caprylsäure $C_8H_{16}O_2$, kommt neben Capronsäure vor, krystallisirt unter 15°, siedet bei 236°, und ist in Wasser fast unlöslich.

Pelargonsäure $C_9H_{18}O_2$, kommt im Geranienöl vor. Sie schmilzt bei 18°, ist fast unlöslich in Wasser, und siedet bei 250°.

Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$, kommt neben Capronsäure und Caprylsäure vor. Sie bildet eine bei 27° schmelzende krystallinische Masse.

In den Fetten und Oelen kommen noch einige Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalte vor. Die Fette und Oele sind nämlich fast ohne Ausnahme ein Gemenge von neutralen Glycerinäthern einiger einbasischen Säuren mit hohem Kohlenstoffgehalt. Aus diesen Aethern, Glyceriden, gewinnt man die Säuren entweder durch Verseifung, d. h. indem man sie durch Alkalien zersetzt, die Säure an das Alkali bindet und das Glycerin in Freiheit setzt, oder indem man sie durch überhitzten Wasserdampf zerlegt. Letztere Methode ist jetzt fast ausschliesslich in den Gewerben angewendet. Die Säuren, welche in den Fetten aufgefunden und isolirt worden sind, sind:

Laurostearinsäure $C_{12}H_{24}O_2$, aus dem Fette verschiedener Lorbeerarten, schmilzt bei 44°;

Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$, aus der Muskatbutter, krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 54°;

Margarinsäure $C_{16}H_{32}O_2$, **Stearinsäure** $C_{18}H_{36}O_2$ und **Oelsäure** $C_{18}H_{34}O_2$, welche als Glyceride die meisten Fette und Oele zusammensetzen. Die Margarinsäure schmilzt bei 26°, die Stearinsäure schmilzt bei 69°, die Oelsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur eine Flüssigkeit, welche bei 4° erstarrt, alsdann aber erst bei 14° schmilzt. Die Oelsäure ist nicht unzersetzt flüchtig. Durch Salpetrigsäureanhydrid wird sie schon bei gewöhnlicher Temperatur fest, indem sie in eine isomere Modification, die Elaïdinsäure übergeht.

Man trennt diese drei Säuren, nachdem man sie aus ihrer Verbindung mit Glycerin in Freiheit gesetzt, so von einander, dass man sie zuerst stark presst, wodurch die Oelsäure abgeschieden wird, dann durch häufiges Umkrystallisiren oder durch partielle Fällung die Margarinsäure von der Stearinsäure scheidet. Die partielle Fällung geschieht in der Weise, dass man sie in das Kaliumsalz

verwandelt, dieses mit einer nicht hinreichenden Menge Chlorwasserstoffsäure zersetzt, die Fettsäuren also zum Theil ausfällt, die gefällten Säuren wieder in das Kaliumsalz verwandelt, dieses wieder mit einer unzureichenden Menge Salzsäure zersetzt, und diese Operation so oft wiederholt, bis die gefällte Fettsäure einen constanten Schmelzpunkt zeigt. Bei der partiellen Fällung wird nämlich die Stearinsäure zuerst ausgeschieden.

Unsere Stearinkerzen sind ein Gemenge von Margarinsäure und Stearinsäure.

In den Knochenhöhlen des Schädels mancher Wallfische kommt ein Fett vor, **Wallrath**, *Cetaceum*, genannt, welches kein Glycerid ist, sondern der Margarinsäure-Aether eines einatomigen Alkohols, des Cetylalkohols $C_{16}H_{34}O$, der bei 50^0 schmilzt. Auch die Wachsarten sind Aether einbasischer Alkohole, und zwar besteht das chinesische Wachs hauptsächlich aus dem Aether des Cerotylalkohols $C_{27}H_{56}O$ mit der Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$, also Cerotinsäure-Cerotyläther $C_{27}H_{55}(C_{27}H_{53}O_2)$, und das Bienenwachs hauptsächlich aus dem Aether des Melissylalkohols $C_{30}H_{62}O$ mit der Margarinsäure.

Fette.

Die in der Natur vorkommenden Fette sind, wie bereits erwähnt, meist Gemenge von Glyceriden der Margarinsäure $C_{16}H_{32}O_2$, der Stearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ und der Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$. Sie sind im Thier- und Pflanzenreich sehr verbreitet. Bei den Thieren finden sie sich hauptsächlich unter der Haut, um die Eingeweide und auf den Muskeln, bei den Pflanzen vorzüglich in den Samen. In reinem Zustande sind sie farblos, ohne Geruch und Geschmack, jedoch sind sie meist wegen eingetretener geringer Zersetzung oder wegen geringer Beimengungen gelblich gefärbt, und besitzen dann Geruch und Geschmack.

Bei gewöhnlicher Temperatur sind die Fette entweder flüssig oder fest, was durch das verschiedene Verhältniss zwischen Oelsäure-Glycerinäther (Oleïn) und den Glyceriden der Margarin- und Stearinsäure (Margarin und Stearin) bedingt ist. Die festen Fette heissen je nach ihrer Consistenz Talg, Butter, Schmalz, die flüssigen Fette heissen fette Oele. Alle festen Fette sind schon unter 100^0 schmelzbar.

In Wasser sind sie unlöslich, in kaltem Alkohol sehr schwer, in Aether leicht löslich. Auf Papier und Holz erzeugen sie durchscheinende, beim Erwärmen nicht verschwindende Flecke, die sog.

Fettflecke. Sie lassen sich, ohne Veränderung zu erleiden, bis auf etwa 300° erhitzen, in höherer Temperatur jedoch werden sie vollständig zersetzt. Es entstehen dabei verschiedene Kohlenwasserstoffe, verschiedene Säuren, darunter Kohlensäure, und andere meist unangenehm riechende Stoffe, darunter Acroleïn. Sie sind alle specifisch leichter als Wasser, schwimmen daher auf demselben.

Durch Alkalien und alkalische Erden werden die Fette zerlegt in Glycerin und Fettsäure, welche mit dem Alkali (oder der alkalischen Erde) sich zum Salz vereinigt. Die fettsauren Salze der Alkalien (Kalium- und Natriumsalze) heissen Seifen. In derselben Weise werden die Fette auch durch Zinkoxyd und Bleioxyd zerlegt, die dabei entstehenden Metallsalze heissen Pflaster.

An der Luft erleiden die Fette meist eine Veränderung. Einige von ihnen werden allmählig, selbst wenn sie chemisch rein waren, zu einer durchsichtigen festen Masse, sie trocknen ein (trocknende Oele). Dabei nehmen sie Sauerstoff aus der Luft auf, werden also höher oxydirt. Andere dagegen halten sich in chemisch reinem Zustande unverändert, doch da sie meist fremde Beimengungen, namentlich Eiweisskörper, Schleim etc. enthalten, so gerathen sie nach einiger Zeit in eine Art Gährung, die fetten Säuren werden in Freiheit gesetzt und ertheilen dem Fett ihren Geruch und Geschmack. Die Fette werden ranzig. Bei den trocknenden Oelen verhindern diese Beimengungen das Eintrocknen. Durch concentrirte Schwefelsäure werden die Fette in der Kälte nicht angegriffen, dagegen werden die Eiweisskörper etc. dadurch schnell zerstört. Um daher die Fette von ihren Begleitern zu befreien, werden sie mit etwa 3—4 pCt. concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, die Schwefelsäure sinkt mit den verkohlten Eiweissstoffen zu Boden und kann entfernt werden. Man nennt dies das Raffiniren. Das Brennöl wird auf diese Weise raffinirt, weil seine Verunreinigungen sonst im Docht verkohlen und denselben verstopfen würden.

Unter den thierischen Fetten heben wir hervor: Menschenfett, Rindstalg, Hammeltalg und Schweinefett, welche alle aus Gemengen von Margarin, Stearin und Oleïn bestehen:

$C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3 = C_{51}H_{98}O_6$ Margarin,
$C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3 = C_{57}H_{110}O_6$ Stearin,
$C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3 = C_{57}H_{104}O_6$ Oleïn.

Die Bestandtheile der Fette besitzen also ein ausserordentlich hohes Moleculargewicht.

Wir erwähnen ausserdem noch die Butter, welche neben diesen Glyceriden die Glycerinäther der Buttersäure $C_4H_8O_2$, Capronsäure $C_6H_{12}O_2$, Caprylsäure $C_8H_{16}O_2$ und Caprinsäure $C_{10}H_{20}O_2$ enthält.

In den pflanzlichen Fetten scheint das Oleïn vorzuwalten, sie sind daher meist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Wir heben hervor:

Olivenöl oder Baumöl, welches in den fleischigen Theilen der Oliven enthalten ist und durch Auspressen derselben gewonnen wird. Es wird einige Grade unter 0° fest.

Cocusnussöl, aus den Cocusnusskernen zu erhalten, bei gewöhnlicher Temperatur fest. Es schmilzt bei 20°.

Palmöl, aus Cocus bulyracea gewonnen, schmilzt bei 27°.

Mandelöl, durch Auspressen der Mandeln zu erhalten. Es erstarrt bei —27°.

Alle diese Oele trocknen nicht ein. Zu den trocknenden Oelen gehören:

Crotonöl, aus den Samen von *Croton tiglium* durch Auspressen gewonnen.

Ricinusöl, aus den Samen von *Ricinus communis* durch Auspressen zu erhalten, dickes farbloses Oel von scharfem Geschmack.

Leinöl, aus den Leinsamen gewonnen. Hellgelbes, eigenthümlich riechendes und schmeckendes Oel, trocknet rasch aus und findet daher bei der Firnissbereitung Anwendung.

Hanföl, aus den Hanfsamen gewonnen. Wird ebenfalls zu Firniss verwendet.

Mohnöl, aus den Mohnsamen. Hellgelbes dünnflüssiges Oel, hauptsächlich zu Speisen, doch auch zu Firnissen verwendet.

Kohlenhydrate.

Unter Kohlenhydraten versteht man eine Klasse von Körpern, die sämmtlich der Hexylgruppe angehörend, Wasserstoff und Sauerstoff, wenn auch in verschiedenen Mengen, doch meist in dem Verhältniss besitzen, wie diese Elemente Wasser bilden. Sie sind im Pflanzenreich ausserordentlich verbreitet und machen den wichtigsten Bestandtheil derselben aus. Sie bilden eine Gruppe nahe verwandter Körper, sind entweder gährungsfähig, oder können doch leicht in gährungsfähige Stoffe übergeführt werden.

Die Gruppe der Kohlenhydrate zerfällt in drei Unterabtheilungen: die erste hat die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$, die zweite kann als Anhydride der ersten betrachtet werden und hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$.

$$2\,C_6H_{12}O_6 - H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}.$$

Die dritte endlich als zweite Anhydride mit der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ oder wahrscheinlicher $C_{24}H_{40}O_{20}$.

Die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ besitzen: Traubenzucker, Fruchtzucker, Lactose; die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$: Rohrzucker, Milchzucker, Melitose, Melezitose, Trehalose;

die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$: Dextrin, Gummi, Glycogen, Stärkemehl, Cellulose, Tunicin.

Ueber die Constitution dieser Körper ist noch nichts mit Sicherheit festgestellt worden. Dass in der C_6-Gruppe die Zahl der Isomerien eine ausserordentlich grosse sein kann, leuchtet ein, sind doch schon 5 Kohlenwasserstoffe C_6H_{14} und 5 sechswerthige Alkohole denkbar, von denen wir den Mannit und den Dulcit schon kennen gelernt haben. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Körper $C_6H_{12}O_6$ aldehydartige Stoffe sind, z. B.

$$CH_2(OH)^-CH(OH)^-CH(OH)^-CH(OH)^-CH(OH)^-CHO = C_6H_{12}O_6,$$

und dass alsdann die Körper $C_{12}H_{22}O_{11}$ durch Zusammenlagerung zweier Molecüle $C_6H_{12}O_6$ unter Abspaltung eines Molecüls Wasser entstanden sind.

Die in Wasser löslichen Kohlenhydrate zeigen die Eigenthümlichkeit, die Ebene des polarisirten Lichtes zu drehen, sie sind optisch activ, wie wir es schon bei der Weinsäure kennen gelernt haben. Sie sind alle indifferent, d. h. weder Basen noch Säuren, zersetzen sich beim Erhitzen in eine Menge von Stoffen niederer Constitution und hinterlassen Kohle. Durch oxydirende Mittel werden sie in Zuckersäure oder Schleimsäure übergeführt, schliesslich in Oxalsäure.

Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$. In den Trauben, Feigen, Kirschen, Pflaumen ist eine Zuckerart enthalten, welche die Polarisationsebene nach rechts dreht und daher Dextrose genannt worden ist. Dieselbe Zuckerart findet sich ausser in den süssen Früchten noch im Honig, neben Fruchtzucker und Rohrzucker, in geringer Menge in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten, im Harn der Diabetiker, und entsteht aus dem Rohrzucker neben Fruchtzucker bei Einwirkung verdünnter Säuren auf denselben, ferner aus den meisten Kohlenhydraten, als Gummi, Stärkemehl, Cellulose, auch aus den sog. Glucosiden (s. später), durch die Einwirkung von Speichel, Pancreassaft, Darmsaft, Diastase (s. später) etc.

Man erhält den Traubenzucker anfangs als dicken Syrup, allmählig aber krystallisirt er aus seiner concentrirten

Lösung in blumenkohlartigen Massen heraus. Die Krystalle enthalten dann 1 Mol. Wasser, aber aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, ist er wasserfrei.

Auf 170⁰ erhitzt, spaltet er Wasser ab und verwandelt sich in Glycosan $C_6H_{10}O_5$, beim stärkeren Erhitzen verliert er noch mehr Wasser und geht in Caramel über, ein braungefärbtes Gemenge verschiedener Verbindungen, die sämmtlich Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss, wie diese Elemente Wasser erzeugen, enthalten. Bei noch stärkerem Erhitzen liefert er Grubengas, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Essigsäure, Aldehyd, Aceton etc., während eine grossblasige, glänzende Kohle zurückbleibt.

Der Traubenzucker vereinigt sich mit Basen, wird aber sehr leicht dadurch tiefgreifend zersetzt, ferner mit Kochsalz, giebt mit vielen organischen Stoffen, namentlich Säuren, ätherartige Verbindungen (Glucoside), welche sich den Glyceriden ähnlich verhalten.

Bei Gegenwart von Basen oxydirt sich der Traubenzucker leicht. So verwandelt er Kupferoxyd in alkalischer Lösung schon in der Kälte in Kupferoxydul. Diese Eigenschaft wird zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers in manchen Lösungen (z. B. im Harn) benutzt.

Man löst Kupfersulfat unter Zusatz von Weinsäure in Natronlauge, bringt diese Lösung zum Kochen, und setzt die zu prüfende Flüssigkeit hinzu. Entsteht in der tiefblauen Flüssigkeit ein rother Niederschlag von Kupferoxydul, so ist die Gegenwart von Traubenzucker nachgewiesen.

In Berührung mit Fermenten wird der Traubenzucker leicht zerlegt, Hefe erzeugt die alkoholische, Käse die Buttersäure- und Milchsäuregährung.

Gährung. Ein in Fäulniss begriffener Stoff bewirkt häufig die Zersetzung anderer für sich nicht veränderlicher Stoffe, man nennt dann den faulenden Stoff Ferment, den durch das Ferment zerfallenden Stoff gährungsfähig. Die Art des Zerfallens gährungsfähiger Körper wird durch die Natur des Ferments bedingt. Das Ferment selbst aber nimmt nur insofern an der Gährung theil, als es dieselbe bewirkt, seine Elemente treten nicht in die Producte der Gährung ein. Das Ferment kann eine organische, leicht

zersetzbare Verbindung sein, oder ein organisirtes Wesen. So sind fast alle Eiweisskörper und die ihnen nahestehenden Stoffe gährungserregend. Zu ihnen gehören:

Diastase, eine in keimenden Getreidesamen durch Zersetzung des Klebers entstehende Substanz.

Synaptase oder Emulsin, eine in den Mandeln vorkommende, der Diastase sehr ähnliche Substanz.

Der lösliche Theil der Hefe, der Speichel, der Pancreassaft u. a.

Von organisirten Fermenten existiren ebenfalls verschiedene Arten:

Hefe, Ferment der Alkoholgährung. Die Hefe besteht aus mikroskopischen Pflanzenzellen (*Mycoderma cerevisiae*), die kettenförmig sich an einander reihend durch Knospung sich fortpflanzen. Aber nicht nur die Gegenwart der Hefe, sondern ihr Leben ist nothwendig, um die Gährung zu unterhalten, mit dem Absterben der Hefe hört auch die Gährung auf. Durch Hefe also werden die Zuckerarten zersetzt, die Hauptproducte der Zersetzung sind Aethylalkohol und Kohlensäure

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_6O + 2\,CO_2.$$

Nebenher findet aber auch die Bildung anderer Stoffe statt, vor Allem die der höher constituirten Alkohole: Propylalkohol, Isopropylalkohol, Isobutylalkohol, Gährungsamylalkohol, Caprylalkohol etc., ferner entstehen Glycerin und Bernsteinsäure.

Ausser der Hefe giebt es noch zwei Arten von vegetabilischen Fermenten, von denen das eine die Milchsäuregährung, das Zerfallen eines Mol. Zuckers in zwei Mol. Milchsäure veranlasst:

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_3H_6O_3,$$

und bei fortdauernder Wirkung die Milchsäure unter Wasserstoff- und Kohlensäureentwickelung in Buttersäure überführt:

$$2\,C_3H_6O_3 = C_4H_8O_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2,$$

das andere die schleimige Gährung, bei welcher neben Milchsäure Mannit und Gummi auftreten, bewirkt.

Fruchtzucker $C_6H_{12}O_6$. Auch Schleimzucker, Levoluse genannt, durch seine Unfähigkeit zu krystallisiren

und durch sein Vermögen, die Polarisationsebene nach links zu drehen, vom Traubenzucker verschieden. Er findet sich neben Traubenzucker im Honig und entsteht neben diesem aus dem Rohrzucker. Er ist ein farbloser Syrup, in allen Verhältnissen in Wasser, leicht in Alkohol löslich. Er verhält sich Alkalien und alkalischer Kupferoxydlösung gegenüber, ebenso beim Erhitzen wie Traubenzucker.

Lactose $C_6H_{12}O_6$ entsteht aus Milchzucker beim Kochen desselben mit verdünnten Säuren. Sie krystallisirt, ist rechtsdrehend, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, und verhält sich in ihren Reactionen wie Traubenzucker.

Rohrzucker, *Saccharum*, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Der Rohrzucker findet sich im Saft des Zuckerrohrs, der Runkelrüben, des Zuckerahorns, Mais, Sorgho's etc.

Er wird aus dem Saft des Zuckerrohrs oder der Runkelrübe gewonnen, indem man den Saft mit Kalkmilch klärt, rasch eindampft und die concentrirte Lösung krystallisiren lässt. Der so dargestellte Zucker ist der Rohzucker, der durch Umkrystallisiren gereinigt wird (Raffination).

Er krystallisirt in wasserhellen schiefen Säulen, ist leicht löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, und lenkt die Polarisationsebene nach rechts. Beim Erhitzen auf 160° schmilzt er und erstarrt beim Erkalten glasartig (Gerstenzucker). Wird er längere Zeit auf 170° erhitzt, so spaltet er sich in Traubenzucker (Dextrose) und Levulosan:

$$C_{12}H_{22}O_{11} = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{10}O_5,$$

auf 200° erhitzt, verwandelt er sich in Caramel. Noch stärker erhitzt, zersetzt sich der Rohrzucker wie der Traubenzucker vollständig und liefert auch dieselben Producte (CH_4, CO_2, CO, C_2H_4O, $C_2H_4O_2$, C_3H_6O etc.) und hinterlässt viel Kohle.

Mit Alkalien und alkalischen Erden giebt der Rohrzucker Verbindungen, wie der Traubenzucker. Durch verdünnte Säuren wird er in ein Gemenge von Traubenzucker und Fruchtzucker übergeführt, welches Invertzucker heisst:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6.$$

Durch concentrirte Schwefelsäure wird er vollständig zersetzt, verkohlt. Alkalische Kupferoxydlösung reducirt er

nach längerem Kochen, und scheidet daraus Kupferoxydul ab. Sein Drehungsvermögen wird, wenn er längere Zeit in Lösung gewesen ist, geringer.

Salpetersäure verwandelt den Rohrzucker in gelinder Wärme in Zuckersäure:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 3\,O_2 = 2\,C_6H_{10}O_8 + H_2O,$$

beim Kochen aber in Oxalsäure:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 9\,O_2 = 6\,C_2H_2O_4 + 5\,H_2O.$$

Er ist nicht direct gährungsfähig, sondern erst nach seiner Umwandlung in Invertzucker.

Milchzucker, *Saccharum lactis,* $C_{12}H_{22}O_{11}$. Er ist bis jetzt nur in der Milch der Säugethiere aufgefunden worden. Die vom Caseïn und Fett befreite Milch wird bis zum Syrup eingedampft, worauf der Milchzucker in Krusten auskrystallisirt. Durch Umkrystallisiren wird er gereinigt.

Er schiesst in harten rhombischen Krystallen an, hat einen schwach süssen Geschmack, ist leicht in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol. Die Krystalle enthalten ein Molecül Wasser, welches sie bei 130^0 verlieren. Er dreht die Polarisationsebene nach rechts.

Verdünnte Säuren verwandeln ihn beim Kochen zu Lactose. Salpetersäure oxydirt ihn in gelinder Wärme zu Schleimsäure $C_6H_{10}O_8$, beim Kochen zu Oxalsäure $C_2H_2O_4$. Der Milchzucker reducirt alkalische Kupferlösung, wie Traubenzucker. In der Milch erleidet er allmählig durch das sich zersetzende Caseïn die Milchsäuregährung, aber er kann auch in die Alkoholgährung übergeführt werden.

So erzeugen die Kalmücken und Baschkiren aus Stutenmilch ein berauschendes Getränk (Kumis).

Melitose $C_{12}H_{22}O_{11}$. Die Melitose ist der Hauptbestandtheil der australischen Manna und krystallisirt in feinen Nadeln mit 3 Mol. Wasser $C_{12}H_{22}O_{11} + 3\,H_2O$. Bei 100° verliert sie 2 Mol. Wasser, bei 130° unter Zersetzung das letzte Molecül. Sie dreht die Polarisationsebene nach rechts, reducirt nicht alkalische Kupferlösung, wird durch Hefe zwar in Gährung versetzt, geht aber zur Hälfte in einen nicht gährungsfähigen Körper über, Eucolyn, $C_6H_{12}O_6$, welches die Polarisationsebene nach rechts dreht und alkalische Kupferlösung reducirt.

Melezitose $C_{12}H_{22}O_{11}$, ist in den Trieben des Lerchenbaums enthalten und ist rechtsdrehend, wird durch Alkalien nicht verändert, reducirt nicht alkalische Kupferlösung.

Trehalose oder Mycose $C_{12}H_{22}O_{11}$. Sie kommt in der, Trehala genannten, Manna (das Product aus einem in Syrien lebenden Insecte) und im Mutterkorn vor. Sie ist leicht löslich in Wasser, dreht die Polarisationsebene nach rechts, wird von Alkalien nicht verändert, reducirt nicht alkalische Kupferlösung, und wird durch verdünnte Säuren in gährungsfähigen Zucker übergeführt.

Stärkemehl oder **Amylum** $C_6H_{10}O_5$. Das Stärkemehl kommt sehr verbreitet im Pflanzenreich vor, vorzüglich in den Samen der Leguminosen, in den Kastanien, Eicheln, im Getreide und in den Kartoffeln. Es bildet unter dem Mikroskope Körner von verschiedener Grösse und Gestalt, welche im Innern einen Kern haben, um den die ganze Masse in concentrischen Schichten herumgelagert ist.

Das Stärkemehl ist ein feines Pulver, ohne Geruch und Geschmack, vollkommen unlöslich in Wasser. An feuchter Luft zieht es Wasser bis zu 56 % an. In heissem Wasser (bei 72°) quellen die Stärkekörner auf und bilden einen Kleister, ohne sich jedoch zu lösen. Verdünnte Säuren verwandeln das Stärkemehl in eine gummiartige, lösliche Substanz, Dextrin.

Dieselbe Umwandlung erleidet das Stärkemehl durch Erhitzen auf 160°. Die in der gekeimten Gerste vorkommende Diastase verwandelt gleichfalls das in Wasser vertheilte Stärkemehl bei etwas erhöhter Temperatur (70°) in Dextrin.

Beim längeren Kochen des Stärkemehls mit Wasser verwandelt es sich allmählig in lösliches Stärkemehl, welches die Polarisationsebene nach rechts dreht. Concentrirte Salpetersäure löst das Stärkemehl auf, es entsteht dadurch eine Verbindung, die auf Zusatz von Wasser gefällt wird. Sie ist ein Salpetersäureäther des Stärkemehls und heisst Xyloïdin. Bei der Behandlung mit Chlor liefert das Stärkemehl Chloral. Mit Jod vereinigt sich das Stärkemehl zu einer unbeständigen, aber charakteristischen blauen Verbindung, wodurch man im Stande ist, die geringsten Spuren von Stärkemehl nachzuweisen.

Die wichtigsten Stärkemehlsorten, die im Handel unterschieden werden, sind: Weizenstärke (*Amylum tritici*), Kartoffelstärke (*Amylum solani*) und Arrow-root (*Amylum marantae*).

Dem Stärkemehl nahe verwandt sind das Inulin, Lichenin und Paramylum.

Das Inulin $C_6H_{10}O_5$ findet sich in den Wurzeln vieler Pflanzen, vorzüglich in *Inula Helenium*, und in den Knollen der Georginen. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem, ohne einen Kleister zu bilden, dreht die Polarisationsebene nach links und wird durch Jod nicht blau gefärbt. Es geht durch verdünnte Säuren in Fruchtzucker über.

Das Lichenin $C_6H_{10}O_5$ kommt im isländischen Moos vor. Es bildet eine durchsichtige, spröde Masse, die in heissem Wasser löslich ist, durch Jod blau gefärbt und durch verdünnte Säuren in Zucker übergeführt wird.

Das Paramylum $C_6H_{10}O_5$ kommt in Infusorien vor, ist unlöslich in Wasser, in heissem quillt es auf ohne einen Kleister zu bilden. Es kann in Zucker übergeführt werden.

Dextrin $C_6H_{10}H_5$. Wie oben erwähnt, geht das Stärkemehl durch Erhitzen auf 160^0, oder beim längeren Kochen mit verdünnten Säuren, oder durch Diastase in Dextrin über, einen in Wasser löslichen gummiähnlichen Stoff, welcher die Polarisationsebene sehr stark nach rechts dreht und dieser Eigenschaft seinen Namen dankt. Das Dextrin wird im Grossen dargestellt, indem man Stärkemehl mit Wasser, dem man 2 pCt. Salpetersäure zugesetzt hat, befeuchtet, an der Luft trocknen lässt, und nach dem Trocknen auf 110^0 erhitzt.

Das Dextrin bildet eine farblose, amorphe Masse, reducirt nicht alkalische Kupferlösung, wird durch Jod nicht blau gefärbt, und liefert bei der Oxydation Oxalsäure. Durch verdünnte Schwefelsäure oder durch Diastase wird es in Traubenzucker übergeführt.

Die Bereitung des Aethylalkohols aus Getreide oder Kartoffeln ist jetzt leicht verständlich. Man lässt das Getreide (Roggen oder Gerste, welche dem Kartoffelbrei dann zugesetzt wird) zuerst keimen, um die Diastase sich erzeugen zu lassen, alsdann wird der gekeimte Roggen oder das Gemisch von gekeimter Gerste und Kartoffeln mit Wasser angerührt. Die Diastase verwandelt das Stärkemehl in Dextrin, das Dextrin in Traubenzucker, und da sie die Bildung der

Hefe bewirkt, bringt sie endlich den Traubenzucker zur weingeistigen Gährung.

Gummi. Man bezeichnet mit Gummi eine Anzahl von amorphen harzähnlichen Stoffen, welche mit Wasser eine dickflüssige klebrige Masse bilden, indem sie sich entweder darin auflösen oder nur damit aufquellen. Durch Alkohol werden sie aus ihrer wässerigen Lösung gefällt. Sie drehen die Polarisationsebene je nach ihrer Abstammung nach rechts oder nach links.

Cellulose oder Pflanzenfaser $C_6H_{10}O_5$. Die Wand der Pflanzenzellen, also das Skelett der Pflanzen, ist Cellulose. Zu ihrer Reindarstellung bedient man sich der Baumwolle oder des Papiers. Sie ist eine weisse durchscheinende Masse, unlöslich in Wasser. Sie löst sich in einer ammoniakalischen Lösung des basischen Kupfercarbonats, wird durch Säuren daraus gefällt, durch einen grossen Ueberschuss aber wieder gelöst. Sie wird durch Jod nicht blau gefärbt. Bringt man sie aber mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, so quillt sie anfangs auf, löst sich allmählig und wird durch Wasser in weissen Flocken wieder ausgeschieden. Dieser Körper wird durch Jod blau gefärbt, ist also veränderte Cellulose und heisst Amyloïd.

Lässt man ungeleimtes Papier, welches fast reine Cellulose ist, einige Secunden in Schwefelsäure, welche mit ihrem halben Volum Wasser verdünnt ist, liegen, und wäscht es dann mit Wasser gut ab, so wird es pergamentartig, Pergamentpapier.

Durch Oxydation mit Salpetersäure geht die Cellulose in Oxalsäure über. Lässt man aber die Cellulose (Baumwolle) in einem Gemisch concentrirter Salpetersäure (1 Theil) und Schwefelsäure (3 Theile) einige Minuten lang liegen, so verwandelt sie sich, ohne sich zu lösen, in sog. Nitrocellulose, Pyroxylin, **Schiessbaumwolle** $C_6H_7(NO_2)_3O_5$, welche mit einem glühenden Körper zusammengebracht, verpufft und höchst explosiv ist. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Wenn die obigen Verhältnisse zwischen Salpetersäure und Schwefelsäure geändert werden, so erfolgt stärkere Nitrirung, und es entsteht eine Substanz, welche in einem Gemisch von Alkohol und Aether löslich ist, das

Collodium, zum Theil $C_6H_6(NO_2)_4O_5$, welches in der Photographie vielfache Anwendung findet.

Diese sogenannten Nitrokörper sind aber nichts anderes als Salpetersäure-Aether, wie z. B. das Nitroglycerin, wir haben schon bei den Methylderivaten den Unterschied zwischen Salpetersäure-Aethern und Nitrokörpern kennen gelernt, und werden später bei den sog. aromatischen Körpern noch einmal Gelegenheit finden, auf diesen Unterschied zurückzukommen.

Durch reducirende Mittel geht die Schiessbaumwolle und das Collodium wieder in gewöhnliche Baumwolle über.

In den Säcken einiger niederer Thiere hat man einen der Cellulose ähnlichen, vielleicht damit identischen Stoff gefunden, das Tunicin.

Den Kohlenhydraten nahe verwandt sind einige Körper, welche gährungsunfähig sind, die wir aber hier gleich folgen lassen.

Sorbin $C_6H_{12}O_6$, aus dem Vogelbeersaft erhalten. Das Sorbin krystallisirt in farblosen Rhombenoctaëdern, schmeckt süss wie Rohrzucker, ist leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Es reducirt alkalische Kupferlösung, dreht die Polarisationsebene nach links, aber es wird weder durch Hefe in Gährung versetzt, noch durch verdünnte Säuren in Zucker verwandelt. Beim Erhitzen verliert es Wasser und zersetzt sich.

Inosit $C_6H_{12}O_6$, enthalten im Muskelfleisch, im Lungengewebe, im Gehirn, und in den unreifen Leguminosen. Er krystallisirt blumenkohlartig mit 2 Mol. Wasser, die er bei 100^0 verliert, ist selbst der alkoholischen Gährung nicht fähig, wird auch durch Säuren nicht in gährungsfähigen Zucker übergeführt, dagegen erleidet er durch faulende thierische Stoffe die Milchsäuregährung. Er ist optisch inactiv.

An die Kohlenhydrate schliesst sich eine grosse Klasse von Körpern an, die im Pflanzenreiche sehr verbreitet und ätherartige Verbindungen von gährungsfähigem Zucker mit anderen Körpern sind, sog. Glucoside, die bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien in Zucker und ihren zweiten Bestandtheil zerfallen.

Wir haben den den Zuckerarten so sehr ähnlichen Mannit als sechsatomigen Alkohol kennen gelernt, der natür-

lich als Alkohol mit Säureresten zusammengesetzte Aether, mit Alkoholresten wahre Aether bilden kann, alle diejenigen Substitutionsproducte zu liefern im Stande ist, deren alle Alkohole fähig sind, nur bei seiner Sechsatomigkeit in weit grösserer Mannigfaltigkeit. Die eigentlichen Zucker $C_6H_{12}O_6$ können aber, wie bereits erwähnt, betrachtet werden als Abkömmlinge des Mannits und der mit ihm isomeren sechsatomigen Alkohole, in welchen eine alkoholische Gruppe $CH_2(OH)$ in die Aldehydgruppe CHO übergegangen ist. Wenn z. B. die Constitution des Mannits, die noch unbekannt ist,

$$CH_2(OH)^-CH(OH)^-CH(OH)^-CH(OH)^-CH(OH)^-CH_2(OH)$$

wäre, so würde der Traubenzucker die Constitution

$$CH_2(OH)^-CH(OH)^-CH(OH)^-CH(OH)^-CH(OH)^-CHO$$

besitzen. Man sieht also, dass derselbe fünf Alkoholgruppen und eine Aldehydgruppe besitzt, er wird also in gleicher Weise ätherartige Verbindungen zu liefern vermögen.

Der mit dem Zucker verbundene Körper gehört fast immer einer Reihe von Stoffen an, die wir bis jetzt der Betrachtung noch nicht unterzogen haben, weil sie durch die eigenthümliche Lagerung der Kohlenstoffatome eine in sich geschlossene grosse Gruppe bilden und später abgehandelt werden sollen, und es müsste daher die Betrachtung der Glucoside der dieser Stoffe folgen. Gleichwohl ist es besser, die Glucoside sofort hinter den Kohlenhydraten abzuhandeln und später darauf zu verweisen.

Zu den Glucosiden gehören die Gerbsäuren, die Bitterstoffe, viele Farbstoffe etc. Wir werden nur wenige hier erwähnen.

1) Salicin $C_{13}H_{18}O_7$ kommt im Bibergeil, in den bitteren Weinrinden und in manchen Pappelrinden vor. Es ist eine bitterschmeckende, krystallisirende Substanz, löslich in Wasser und Alkohol.

Mit dem Ferment der Mandeln, Synaptase, zerfällt es in Traubenzucker und Saligenin:

$$C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_7H_8O_2.$$

2) Arbutin $C_{12}H_{16}O_7$, kommt in der Bärentraube vor. Es bildet bitterschmeckende, leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösliche Nadeln. Durch Synaptase oder durch Kochen mit Säuren zerfällt es in Zucker und Hydrochinon:

$$C_{12}H_{16}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_6O_2.$$

3) Aesculin $C_{21}H_{24}O_{13}$, kommt in der Rosskastanie vor, bildet schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und in Alkohol lösliche Nadeln. Die wässerige Lösung besitzt starke Fluo-

rescenz. Durch Synaptase oder durch Säuren zerfällt es in Zucker und Aesculetin:

$$C_{21}H_{24}O_{13} + 3\,H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6 + C_9H_6O_4.$$

4) Aloïn $C_{17}H_{18}O_7$, der wirksame Bestandtheil der Aloë, bildet gelbe Nadeln von anfangs süssem, hinterher stark bitterem Geschmack, und bedeckt sich an der Luft allmählig mit einer braunen, harzigen Schicht (durch Oxydation). Durch verdünnte Säuren wird es in Zucker und einen noch wenig gekannten Stoff gespalten.

5) Amygdalin $C_{20}H_{27}NO_{11}$, kommt in den bitteren Mandeln, den Kernen der Kirschen, Aprikosen etc. vor. Es bildet weisse, schwach bitter schmeckende, geruchlose Krystallschuppen, ist leicht löslich in Wasser. Durch die in den bitteren Mandeln zugleich vorkommende Synaptase zerfällt es in Zucker, Bittermandelöl und Blausäure:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2\,H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6 + C_7H_6O + CNH.$$

6) Myronsäure $C_{10}H_{19}NS_2O_{10}$, kommt in den schwarzen Senfsamen vor und ist als Kaliumsalz darin enthalten. Es ist die Muttersubstanz des Senföls. Das Senföl ist, wie wir bei Beschreibung dieses Körpers erwähnt haben, nicht fertig gebildet in den Senfsamen enthalten, sondern entsteht erst aus dem myronsauren Kalium durch eine Art Gährung. Das myronsaure Kalium zerfällt dabei in Zucker, Allylsenföl und saures Kaliumsulfat:

$$C_{10}H_{18}KNS_2O_{10} = C_6H_{12}O_6 + C_3H_5 . CSN + KHSO_4.$$

7) Digitalin, der wirksame Stoff des rothen Fingerhuts *(Digitalis purpurea)*, ist amorph und spaltet beim Behandeln mit verdünnten Säuren Zucker ab.

8) Gerbsäuren. In der Rinde, den Blättern und Früchten der Pflanzen findet sich der sog. Gerbstoff, ein sauer und zusammenziehend schmeckender Körper, welcher durch Leimlösung gefällt wird, mit Eisenoxydsalzen eine schwarzblaue oder schwarzgrüne Fällung giebt, von der thierischen Haut aufgesogen wird, und diese in Leder verwandelt. Es giebt verschiedene Arten von Gerbsäuren, wie Chinagerbsäure, Kaffeegerbsäure, Catechugerbsäure etc., am wichtigsten ist aber die Galläpfelgerbsäure oder Tannin.

Das Tannin findet sich vorzüglich in den Galläpfeln, den durch das Eierlegen der Gallwespen bewirkten Auswüchsen an den Zweigen der *Quercus infectoria*. Es zerfällt äusserst leicht in Zucker und die gewöhnliche Gerbsäure oder Digallussäure, weshalb man nur diese in reinem Zustande erhalten kann. Man stellt sie dar, indem man gepulverte Galläpfel mit wasserhaltigem Aether-Alkohol auszieht. Sie ist eine amorphe, farblose und geruchlose Masse, sehr leicht löslich in Wasser, giebt mit Eisenchlorid eine schwarzblaue Fällung und verwandelt thierische Haut in Leder. Durch Leim und Eiweisskörper wird sie farblos gefällt. Ihre Zusammensetzung ist $C_{14}H_{10}O_9$. Beim Kochen mit Wasser geht sie in Gallussäure (siehe später) über.

Vergl. auch „Bitterstoffe“.

Harnsäure und ihre Derivate.

Wegen ihrer verwickelten Constitution haben wir die Harnsäure bei den Propylverbindungen, wohin sie eigentlich gehört, nicht abgehandelt, weil wir sie dann von ihren Derivaten hätten trennen müssen, von denen ein grosser Theil in die Aethylreihe gehört.

Die Harnsäure kommt im Harne fast aller Thiere vor, namentlich in dem der Fleisch- und Körnerfresser; bei den Grasfressern ist sie durch Hippursäure ersetzt. Zuweilen setzt sie sich in der Harnblase ab und bewirkt so die Entstehung von Blasensteinen. Sie wird aus den Schlangenexcrementen, die fast ganz aus harnsaurem Ammonium bestehen, dargestellt.

Die **Harnsäure** $C_5H_4N_4O_3$ ist ein weisses, leichtes, krystallinisches Pulver, sehr schwer löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser, und bildet mit Basen zwei Reihen von Salzen, von denen das saure Kalium- und das saure Ammoniumsalz zu erwähnen sind; ersteres, weil es wegen seiner Schwerlöslichkeit zur Darstellung der Harnsäure benutzt wird: letzteres, weil es das Material zur Darstellung bildet. Endlich sei noch das Lithiumsalz, als das am leichtesten in Wasser lösliche, hier hervorgehoben.

Die Harnsäure wird durch Hitze zersetzt. Es entweichen Kohlensäure und Cyansäure als Ammoniumsalze, und es bleibt stickstoffhaltige Kohle zurück. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure zerfällt die Harnsäure unter Aufnahme von Wasser in Kohlensäure, Ammoniak und Glycocoll:

$$C_5H_4N_4O_3 + 5H_2O = 3CO_2 + 3NH_3 + \underset{\text{Glycocoll}}{C_2H_5NO_2}.$$

Durch Salpetersäure kann je nach der Dauer und der Intensität der Einwirkung eine Reihe von Körpern aus der Harnsäure erzeugt werden. Zuerst wird dieselbe zersetzt in Harnstoff und Alloxan $C_4H_2N_2O_4$:

$$C_5H_4N_4O_3 + H_2O + O = \underset{\text{Harnstoff}}{CH_4N_2O} + \underset{\text{Alloxan}}{C_4H_2N_2O_4},$$

bei weiter gehender Einwirkung verwandelt sich das Alloxan in Parabansäure $C_3H_2N_2O_3$ und Kohlensäure:

$$\underset{\text{Alloxan}}{C_4H_2N_2O_4} + O = \underset{\text{Parabansäure}}{C_3H_2N_2O_3} + CO_2,$$

zu gleicher Zeit entsteht aus dem Alloxan durch Aufnahme der Elemente des Wassers Alloxansäure $C_4H_4N_2O_5$:

$$\underset{\text{Alloxan}}{C_4H_2N_2O_4} + H_2O = \underset{\text{Alloxansäure}}{C_4H_4N_2O_5}$$

und aus der Parabansäure in gleicher Reaction Oxalursäure $C_3H_4N_2O_4$:

$$\underset{\text{Parabansäure}}{C_3H_2N_2O_3} + H_2O = \underset{\text{Oxalursäure}}{C_3H_4N_2O_4}.$$

Die Alloxansäure und die Oxalursäure nehmen beim Kochen mit Alkalien nochmals die Elemente des Wassers auf und spalten sich in Harnstoff und Mesoxalsäure $C_3H_2O_5$ oder Oxalsäure $C_2H_2O_4$:

$$\underset{\text{Alloxansäure}}{C_4H_4N_2O_5} + H_2O = \underset{\text{Harnstoff}}{CH_4N_2O} + \underset{\text{Mesoxalsäure}}{C_3H_2O_5}.$$

$$\underset{\text{Oxalursäure}}{C_3H_4N_2O_4} + H_2 = O\underset{\text{Harnstoff}}{CH_4N_2O} + \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4}.$$

Man erkennt die Harnsäure selbst in minimalen Quantitäten leicht, wenn man sie mit etwas Salpetersäure befeuchtet, zur Trockene verdampft und darauf den zwiebelrothen Rückstand mit Ammoniak befeuchtet. Es entsteht eine prachtvoll purpurrothe Färbung (Murexidprobe).

Die Constitution des Harnstoffs ist bekanntlich

$$CO\langle{}^{NH_2}_{NH_2} \text{ (Carbamid),}$$

die der Oxalsäure $\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix}$, die der Mesoxalsäure $\begin{matrix}COOH\\|\\CO\\|\\COOH\end{matrix}$.

Denken wir uns ein H der Amidogruppe des Harnstoffs vertreten durch den Rest der Oxalsäure (d. h. Oxalsäure minus OH), also

$$CO\langle{}^{NH-CO-COOH}_{NH_2} \quad \text{oder } C_3H_4N_2O_4,$$

so erhalten wir die Oxalursäure, dagegen vertreten durch den Rest der Mesoxalsäure;

$$CO\langle{}^{NH-CO-CO-COOH}_{NH_2} \quad \text{oder } C_4H_4N_2O_5,$$

so erhalten wir die Alloxansäure. Die Alloxansäure ist aber aus dem Alloxan entstanden, welches H_2O weniger enthält. Das Alloxan ist also eine noch innigere Verkettung der Atomgruppen unter sich:

$$CO\langle{}^{NH-CO}_{NH-CO}\rangle CO,$$

d. h. Harnstoff, in welchem 2 H der beiden Amidogruppen durch

den zweiwerthigen Rest der Mesoxalsäure ersetzt sind, die Parabansäure dagegen

$$CO\langle{}^{NH-CO}_{NH-CO},$$

d. h. Harnstoff, in welchem dieselben beiden H durch den zweiwerthigen Oxalsäurerest vertreten sind. Gehen wir nun hierauf zur Harnsäure, so müssen wir die Zersetzung derselben in Alloxan und Harnstoff in Betracht ziehen. In ihr ist also noch ein Harnstoffrest vorhanden, andererseits aber, da das Alloxan durch Oxydation entstanden ist, enthält sie ein Atom Sauerstoff weniger, als die Summe der Atome von Harnstoff und Alloxan minus Wasser beträgt.

Man kann die Harnsäure dann auffassen als

$$CO\langle{}^{N(CN)-NH}_{NH-CO-CH_2}\rangle CO,$$

d. h. dass sie an Stelle des Mesoxalsäurerestes in dem Alloxan den Malonsäurerest $CO-CH_2-CO$ enthält, dass ferner ein H einer Amidogruppe durch eine Affinität der zweiwerthigen Gruppe N(CN) vertreten ist. Diese Gruppe N(CN), welche noch zwei freie Affinitäten besitzt, ist der zweiwerthige Rest des Harnstoffs minus H_2O.

$$CO\langle{}^{NH_2}_{N=} = N(CN) + H_2O.$$

Alloxan $CO\langle{}^{NH-CO}_{NH-CO}\rangle CO$ oder $C_4H_2N_2O_4$.

Trägt man Harnsäure nach und nach in concentrirte Salpetersäure ein, so scheidet sich das Alloxan in Krystallen ab. Es ist in Wasser löslich, von widrigem Geruch, und färbt die Haut roth. Durch verdünnte Alkalien verwandelt sich das Alloxan in

Alloxansäure $CO\langle{}^{NH-CO-CO-COOH}_{NH_2}$ oder $C_4H_4N_2O_5$,

welche in Nadeln krystallisirt und zwei Reihen von Salzen bildet. Durch reducirende Agentien (Zink und Salzsäure) geht das Alloxan in Alloxantin $C_8H_4N_4O_7$

$$2\,C_4H_2N_2O_4 + H_2 = C_8H_4N_4O_7 + H_2O,$$

und bei weiter gehender Reduction in

Dialursäure $C_4H_4N_2O_4$ oder $CO\langle{}^{NH-CO}_{NH-CO}\rangle CH(OH)$ über.

Die Dialursäure enthält also mit dem Harnstoffrest den Rest der Tartronsäure $COOH-CH(OH)-COOH$ verbunden, ist also Tartronylharnstoff, wie Alloxan Mesoxylharnstoff und Parabansäure Oxalylharnstoff ist.

Die Dialursäure krystallisirt in schwach gelblichen Prismen und ist eine einbasische Säure. Vermischt man Dialursäure und Alloxanlösung, so erhält man Alloxantin

$$\underset{\text{Dialursäure}}{C_4H_4N_2O_4} + \underset{\text{Alloxan}}{C_4H_2N_2O_4} = C_8H_4N_4O_7 + H_2O.$$

Die Constitution des Alloxantin ist also

$$CO\left\langle\begin{matrix}NH-CO\\NH-CO\end{matrix}\right\rangle \underset{\diagdown O \diagup}{C-C} \left\langle\begin{matrix}CO-NH\\CO-NH\end{matrix}\right\rangle CO.$$

Wird Alloxantin mit Chlorammoniumlösung gekocht, so spaltet es sich in Alloxan und in Dialuramid:

$$\underset{\text{Alloxantin}}{C_8H_4N_4O_7} + NH_4Cl = \underset{\text{Alloxan}}{C_4H_2N_2O_4} + \underset{\text{Dialuramid}}{C_4H_5N_3O_3} + HCl.$$

Das Dialuramid oder Uramil, dem die Formel

$$CO\left\langle\begin{matrix}NH-CO\\NH-CO\end{matrix}\right\rangle CH(NH_2)$$

zukommt, ist unlöslich in Wasser, löslich in Ammoniak. Mit Kaliumcyanat gekocht, geht es in einen dem harnsauren Kalium isomeren Körper über, in pseudoharnsaures Kalium.

Die Pseudoharnsäure ist wahrscheinlich

$$CO\left\langle\begin{matrix}NH-CO\\NH-CO\end{matrix}\right\rangle CH(NHCN)_2$$

zusammengesetzt:

$$\underset{\text{Dialuramid}}{C_4H_5N_3O_3} + KCNO = C_5H_3KN_4O_3 + H_2O.$$

Aus dem Dialuramid entsteht durch Oxydation das Murexid, das Ammoniumsalz der Purpursäure, welche zum Dialuramid in derselben Beziehung steht wie das Alloxantin zur Dialursäure, welche also das Alloxantinamid ist:

$$2\,\underset{\text{Dialuramid}}{C_4H_5N_3O_3} + O = \underset{\text{Murexid}}{C_8H_8N_6O_6} + H_2O.$$

$$\underset{\text{Murexid}}{C_8H_8N_6O_6} = \underset{\text{Purpursäure.}}{C_8H_5N_5O_6} \,.\, NH_3,$$

Das Murexid bildet goldgrüne Blättchen, die in Wasser zwar wenig, aber mit intensiver Purpurfarbe löslich sind. Es löst sich in Kalilauge mit indigoblauer Farbe, die durch Kochen unter Entwickelung von Ammoniak zerstört wird. Durch Säuren wird es beim Kochen zerlegt in Alloxan und Dialuramid.

Das Murexid findet in den Gewerben als rother Farbstoff Anwendung.

Erhitzt man Dialursäure mit Glycerin, so entsteht

Hydurilsäure $C_8H_6N_4O_6$

$$2\,C_4H_4N_2O_4 = C_8H_6N_4O_6 + H_2O + O,$$

aus dieser erhält man die

Barbitursäure $C_4H_4N_2O_3$.

Die Barbitursäure $CO\left\langle\begin{matrix}NH-CO\\NH-CO\end{matrix}\right\rangle CH_2$ ist Malonylharnstoff, und zerfällt beim Kochen mit verdünnter Kalilauge in Malonsäure und Harnstoff:

$$CO\left\langle\begin{matrix}NH-CO\\NH-CO\end{matrix}\right\rangle CH_2 + 2\,H_2O = CO\left\langle\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right. + \begin{matrix}COOH\\ | \\ CH_2\\ | \\ COOH\end{matrix}.$$

Wir haben also bis jetzt kennen gelernt:

Malonylharnstoff oder Barbitursäure $CO\langle{NH-CO \atop NH-CO}\rangle CH_2$

Tartronylharnstoff oder Dialursäure $CO\langle{NH-CO \atop NH-CO}\rangle CH(OH)$

Mesoxylharnstoff oder Alloxan $CO\langle{NH-CO \atop NH-CO}\rangle CO$

Parabansäure, Oxalylharnstoff $CO\langle{NH-CO \atop NH-CO}$ oder $C_3H_2N_2O_3$. Lässt man eine Lösung von Harnsäure in Salpetersäure verdunsten, so entsteht Parabansäure. Sie ist in Wasser leicht löslich. Mit Ammoniak gekocht, liefert sie

Oxalursäure $CO\langle{NH-CO-COOH \atop NH_2}$ oder $C_3H_4N_2O_4$,

welche eine in Wasser schwer lösliche einbasische Säure ist, und mit Alkalien gekocht, in Harnstoff und Oxalsäure zerfällt:

$$CO\langle{NH-CO-COOH \atop NH_2} + H_2O = CO\langle{NH_2 \atop NH_2} + {COOH. \atop COOH}$$

Durch reducirende Mittel erhält man aus der Parabansäure das Oxalantin, welches dem Alloxantin entspricht, $C_6H_4N_4O_5$, das durch weitere Reduction übergeht in

Allantursäure $C_3H_4N_2O_3 = CO\langle{NH-CO \atop NH-CH(OH)}$, also

Glyoxylharnstoff. Endlich leitet sich noch davon ab das Hydantoïn oder Glycolylharnstoff $C_3H_4N_2O_2 = CO\langle{NH-CO \atop NH-CH_2}$, welches aus einem im Harne der Kälber und im Kuhfötus vorkommenden Körper, Allantoin $C_4H_6N_4O_3$, durch Digestion mit Jodwasserstoffsäure dargestellt worden ist:

$$\underset{\text{Allantoin}}{C_4H_6N_4O_3} + 2\,HJ = \underset{\text{Harnstoff}}{CH_4N_2O} + \underset{\text{Hydantoin}}{C_3H_4N_2O_2} + J_2.$$

Wir haben also auch hier drei Körper, die von einander durch Oxydation (oder umgekehrt betrachtet, durch Reduction) abzuleiten sind:

Glycolylharnstoff oder Hydantoïn $CO\langle{NH-CO \atop NH-CH_2}$

Glyoxylharnstoff oder Allantursäure $CO\langle{NH-CO \atop NH-CH(OH)}$

Oxalylharnstoff oder Parabansäure $CO\langle{NH-CO \atop NH-CO}$.

Nachträglich wollen wir noch einige im thierischen Lebensprocess erzeugte Stoffe und deren Zersetzungsproducte erwähnen.

Guanidin $C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ =NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$ oder CH_5N_3.

Das Guanidin kann betrachtet werden als Harnstoff, in welchem das O durch die gleichfalls zweiwerthige Gruppe NH, die Imidogruppe, vertreten ist. Das Guanidin ist ein Zersetzungsproduct des Guanins und kann erhalten werden durch Einwirkung von Ammoniak auf Jodcyan:

$$CNJ + 2NH_3 = CH_5N_3 . HJ.$$

Es ist ein leicht löslicher alkalischer Körper, der aus der Luft Kohlensäure anzieht.

Methylguanidin oder Methyluramin

$$C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NH\\ -NH_2\\ \diagdown NH(CH_3)\end{matrix} \text{ oder } C_2H_7N_3.$$

Es ist ein Zersetzungsproduct des Kreatins und besitzt stark alkalische Eigenschaften.

Glycocyamin $C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NH\\ -NH_2\\ \diagdown NH-CH_2COOH\end{matrix}$ oder $C_3H_7N_3O_2$, entsteht aus Cyanamid und Glycocoll. Ein schwer löslicher krystallisirbarer Körper mit basischen Eigenschaften. Es ist also Guanidin, in welchem ein H eines NH_2 durch den Glycolsäurerest vertreten ist.

Sarkin oder Hypoxanthin $C_5H_4N_4O$ kommt im Saft der Muskeln, in der Milz, Leber, Nieren, im Gehirn etc. vor, ist ein krystallinisches, in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter lösliches Pulver, das basische Eigenschaften besitzt und beim Erhitzen auf 150^0 sich zersetzt.

Xanthin $C_5H_4N_4O_2$ ist ein normaler Bestandtheil vieler thierischer Gewebe und bildet ein amorphes, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver. Es verbindet sich sowohl mit Säuren als auch mit Basen.

Vergleichen wir die Harnsäure mit den eben erwähnten zwei Stoffen, so finden wir, dass sie sich um je ein O von einander unterscheiden. Sie sind sich in chemischer Beziehung ähnlich und haben wahrscheinlich auch eine analoge Constitution:

Sarkin — $C_5H_4N_4O$
Xanthin — $C_5H_4N_4O_2$
Harnsäure — $C_5H_4N_4O_3$.

Homolog dem Xanthin, und jedenfalls von gleicher Constitution sind das Theobromin $C_7H_8N_4O_2$ und das Cofeïn $C_8H_{10}N_4O_2$. Das Theobromin ist in den Cacaobohnen enthalten, ist in Wasser schwer löslich und bildet mit Säuren krystallisirende Salze. Das Coffeïn, *Coffeïnum*, $C_8H_{10}N_4O_2+H_2O$, ist im Kaffee enthalten, krystallisirt in feinen Nadeln, ist schwer löslich in Wasser, verliert bei 120^0 sein Krystallwasser, schmilzt bei 234^0 und sublimirt bei höherer Temperatur unzersetzt. Es besitzt schwach basische Eigenschaften. Innerlich genommen, bewirkt es Zittern und Herzklopfen.

Dieser Gruppe nahe verwandt ist auch das

Guanin $C_5H_5N_5O$, das wir uns aus dem Xanthin durch Austausch eines O gegen NH entstanden denken können. Das Guanin ist Hauptbestandtheil der Spinnenexcremente, kommt ferner in geringer Menge im Guano vor, und ist ein weisses Pulver, das sowohl mit Basen als mit Säuren sich verbindet. Durch Oxydation zersetzt es sich in Guanidin, Parabansäure und Kohlensäure:

$$C_5H_5N_5O+3\,O+H_2O=\underset{\text{Guanidin}}{CH_5N_3}+\underset{\text{Parabansäure}}{C_3H_2N_2O_3}+CO_2.$$

Während in der Gruppe Sarkin, Xanthin, Harnsäure, der Rest des Harnstoffs $CO\langle{}^{NH-}_{NH-}$ gemeinschaftlich ist, ist im Guanin der Rest des Guanidinmolecüls $C(NH)\langle{}^{NH-}_{NH-}$ charakteristisch. Derselbe Rest $C(NH)\langle{}^{NH-}_{NH-}$ ist nun den hier folgenden Stoffen gemeinsam.

$$\text{Kreatin}\quad C\begin{cases}NH_2\\ =NH\\ N(CH_3)-CH_2COOH\end{cases}\quad \text{oder } C_4H_9N_3O_2,$$

kommt im Muskelsaft der Pflanzenfresser vor, krystallisirt in wasserhellen rhombischen Säulen mit einem Mol. H_2O, das bei 100^0 entweicht, besitzt einen bitter salzigen Geschmack, ist schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und hat schwach basische Eigenschaften.

Erhitzt man Kreatin mit verdünnten Säuren, so spaltet es die Elemente des Wassers ab und es entsteht

Kreatinin $C\begin{cases} =NH \\ -NH \\ \diagdown N(CH_3)-CH_2 \end{cases} \rangle CO$ oder $C_4H_7N_3O$.

Das Kreatinin kommt im Harn und in den Muskeln der Menschen, Pferde, Hunde etc. vor, krystallisirt in ziemlich löslichen rhombischen Säulen, reagirt alkalisch und besitzt stark basische Eigenschaften.

Kocht man **Kreatin** mit verdünnten Alkalien, so zerfällt es in **Methylglycocoll** und Harnstoff, welcher seinerseits in Kohlensäure und Ammoniak sich zerlegt:

$$C_4H_9N_3O_2 + H_2O = C_3H_7NO_2 + CH_4N_2O.$$

Methylglycocoll oder **Sarkosin**

$$\begin{matrix} CH_2-NH(CH_3) \\ | \\ COOH \end{matrix} \text{ oder } C_3H_7NO_2$$

entsteht auch aus Monochloressigsäure und Methylamin

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ COOH \end{matrix} + CH_3NH_2 = \begin{matrix} CH_2-NH(CH_3) \\ | \\ COOH \end{matrix} + HCl.$$

Es bildet rhombische, in Wasser lösliche, und ohne Zersetzung flüchtige Krystalle, und hat schwach basische Eigenschaften.

Der wichtigste dieser Stoffe, das **Kreatin**, ist also ein methylirtes Guanidin, in welchem der Glycolsäurerest ein H ersetzt.

Guanidin $C\begin{cases} =NH \\ -NH_2 \\ -NH_2 \end{cases}$

Methylguanidin $C\begin{cases} =NH \\ -NH_2 \\ -NH(CH_3) \end{cases}$

Kreatin $C\begin{cases} =NH \\ -NH_2 \\ -N(CH_3)-CH_2-COOH \end{cases}$

Glycolsäure $CH_2(OH)-COOH.$

Rückblick.

Die grosse Anzahl von Körpern, welche wir jetzt schon kennen gelernt haben, lassen sich, wie wir gesehen haben, auf wenige zurückführen, die durch alle Kohlenstoffreihen hindurch mit ihren Haupteigenschaften stets wiederkehren. Wir haben die Alkohole, die Aldehyde, die Säuren, die Chloride etc. sich wiederholen sehen, überall die gleichen Reactionen zeigend. Wir wollen nun die Hauptklassen hier noch einmal kurz betrachten, nicht nach dem Kohlenstoff, sondern nach dem Grade der Substitution geordnet.

Zuerst sind es die Verbindungen, welche nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, die Kohlenwasserstoffe, die unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen, von ihnen wieder zuvörderst die gesättigten Kohlenwasserstoffe.

So kennen wir:

$CH_4 = CH_4$ Methylwasserstoff, Grubengas, Methan

$C_2H_6 = CH_3{-}CH_3$ Aethylwasserstoff, Aethan

$C_3H_8 = CH_3{-}CH_2{-}CH_3$ Propan

$C_4H_{10} =$ Butan (2 Isomere)
1) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$
2) $CH_3{-}CH{-}CH_3$ (an CH: CH_3)

$$\begin{array}{c} CH_3{-}CH{-}CH_3 \\ \quad | \\ \quad CH_3 \end{array}$$

$C_5H_{12} =$ Quintan (3 Isomere)
1) $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$
2) $CH_3{-}CH_2{-}CH{-}CH_3$ (an CH: CH_3)

$$\begin{array}{c} CH_3{-}CH_2{-}CH{-}CH_3 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_3 \end{array}$$

3)

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3{-}C{-}CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

$$C_6H_{14} = \left\{ \begin{array}{l} 1)\ CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \\ 2)\ CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\overset{|}{CH_3}}{CH}-CH_3 \\ 3)\ CH_3-\underset{\overset{|}{CH_3}}{CH}-\underset{\overset{|}{CH_3}}{CH}-CH_3 \\ 4)\ CH_3-CH_2-\underset{\overset{|}{CH_3}}{CH}-CH_2-CH_3 \\ 5)\ CH_3-CH_2-\overset{\underset{|}{CH_3}}{\underset{\overset{|}{CH_3.}}{C}}-CH_3 \end{array} \right. \quad \text{Hexan (5 Isomere)}$$

Die Anzahl der Isomeren steigt (nach dem Gesetze der Permutation) in den höheren Reihen so ausserordentlich schnell, dass wir mit Hexan abschliessen wollen. Vom Heptan C_7H_{16} sind 11 Isomere, vom Octan C_8H_{18} 35, vom Nonan C_9H_{20} 155 Isomere etc. denkbar. Man ist weit entfernt, alle diese Isomeren schon aufgefunden zu haben, doch mehrt sich ihre Anzahl von Tag zu Tage.

Diese Kohlenwasserstoffe bilden sich durch Zersetzung der Steinkohlen, das erste Glied, das Grubengas, ist im Leuchtgas enthalten, die höheren im Steinöl, im Petroleum. Sie können auch künstlich dargestellt werden:

1) durch trockene Destillation des Salzes einer einbasischen Säure der nächst höheren Kohlenstoffreihe mit einem Alkali, z. B.

$$\underset{\text{Essigsaures Natrium}}{CH_3-COONa} + NaHO = CH_4 + Na_2CO_3$$

$$\underset{\text{Propionsaures Natrium}}{C_2H_5-COONa} + NaHO = C_2H_6 + Na_2CO_3.$$

2) Durch Electrolyse der entsprechenden einbasischen Säuren:

$$2\,CH_3-COOH = CH_3-CH_3 + 2\,CO_2 + H_2.$$

3) Durch Behandlung der Zinkverbindung mit Wasser:

$$(CH_3)_2Zn + 2\,H_2O = 2\,CH_4 + ZnH_2O_2.$$

4) Durch Behandlung der Jodverbindung mit Natrium entsteht endlich ein Kohlenwasserstoff höherer Ordnung:

$$\begin{matrix} CH_3J \\ CH_3J \end{matrix} + Na_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 2\,NaJ.$$

Die niederen Glieder dieser Reihe, bis zum Butan, sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, das Quintan ist schon eine niedrig siedende Flüssigkeit, und der Siedepunkt der höheren Glieder, welche z. B. im Petroleum enthalten sind, steigt bis über 360°. Natürlich ist der Siedepunkt der verschiedenen Isomeren einer Kohlenstoffreihe verschieden.

Diese gesättigten Kohlenwasserstoffe charakterisiren sich durch die Schwierigkeit, mit welcher sie angegriffen werden, d. h. Substitutionsproducte liefern. Nur bei wenigen im Sonnenlichte, bei den meisten dagegen erst in hoher Temperatur gelingt es, den Wasserstoff durch Chlor zu ersetzen:

$$C_8H_{18} + Cl_2 = C_8H_{17}Cl + HCl.$$

Man bezeichnet diese Kohlenwasserstoffe mit der allgemeinen Formel C_nH_{2n+2}. Ferner nennt man solche Kohlenwasserstoffe (und alle organischen Verbindungen) homolog, welche bei gleicher Constitution durch Substitution je eines CH_3 für ein H aus einander entstanden gedacht werden können. So sind alle Kohlenwasserstoffe dem Grubengas homolog, dagegen ist Quintan 4) dem Butan 1) nicht homolog. Diejenigen endlich, in welchen je ein Kohlenstoff mit höchstens zwei anderen Kohlenstoffen verbunden ist, in denen also jeder Kohlenstoff wenigstens noch zwei Wasserstoffatome enthält, sind normal constituirt. In unserem kleinen Schema sind die normalen Kohlenwasserstoffe stets als erste hingestellt worden.

Die allgemeine Regel für Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} ist die, dass je ein Kohlenstoff stets nur mit einer Affinität an einem andern Kohlenstoff haftet.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Sobald die Kohlenstoffatome mit mehr als je einer Affinität an einander haften, so entstehen die ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Der einfachste Fall ist der, dass zwei Kohlenstoffe mit je zwei Affinitäten an einander gebunden sind, während die anderen in regelmässiger Lagerung wie die gesättigten Kohlenwasserstoffe zusammenhängen. Man erhält so die Verbindungen von der allgemeinen Formel C_nH_{2n}.

$C_2H_4 = CH_2{=}CH_2$ Aethylen

$C_3H_6 = 1)\ CH_3{-}CH{=}CH_2$ Propylen

$C_4H_8 = 1)\ CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$

$2)\ CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$ Butylen

$3)\ CH_3{-}\underset{|}{C}{=}CH_2$
$\quad\quad CH_3$

$C_5H_{10} = 1)\ CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$

$2)\ CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_3$

$3)\ CH_3{-}CH{=}\underset{|}{C}{-}CH_3$ Amylen
$\quad\quad\quad CH_3$ (Quintylen)

$4)\ CH_3{-}CH_2{-}\underset{|}{C}{=}CH_2$
$\quad\quad\quad CH_3$.

Ferner können diese Kohlenwasserstoffe auch folgendermassen gebunden sein:

$C_3H_6 = 2)\ CH_2{-}CH_2$
$\quad \diagdown \ \diagup$
$\quad CH_2$

$C_4H_8 = 4)\ \underset{|}{CH_2}{-}\underset{|}{CH_2}$
$\quad CH_2{-}CH_2$

$C_5H_{10} = 5)\ \underset{|}{CH_2}{-}CH_2{-}\underset{|}{CH_2}$ etc.,
$\quad CH_2 \text{———} CH_2$

also in der Weise, dass zwar das Gesetz der Bindung wie in den gesättigten Kohlenwasserstoffen herrscht, dass aber das letzte Kohlenstoffatom wieder an dem ersten haftet, und so gleichsam einen geschlossenen Ring bildet. Wir sehen also, dass die Anzahl der Isomerien hier noch grösser ist, als bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen, denn bei C_5H_{10} z. B. sind einige Isomere nicht entwickelt worden, weil sie leicht gefunden werden können.

Diese Kohlenwasserstoffe entstehen durch Zersetzung vieler organischer Körper bei hoher Temperatur, ferner aus den einatomigen Alkoholen durch wasserentziehende Substanzen (conc. Schwefelsäure):

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{CH_3{-}CH_2OH} - H_2O = \underset{\text{Aethylen}}{CH_2{=}CH_2}.$$

Die ersten Glieder dieser Reihe (Aethylen, Propylen, Butylen) sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, die höheren flüssig oder fest. Das Paraffin besteht zum grössten Theil aus Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n}.

Sie vereinigen sich leicht mit den Halogenen:

$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 = \underset{\text{Aethylenbromid}}{CH_2Br{-}CH_2Br},$$

mit den Halogenwasserstoffsäuren:

$$CH_2{=}CH_2 + HJ = \underset{\text{Jodäthyl}}{CH_3{-}CH_2J},$$

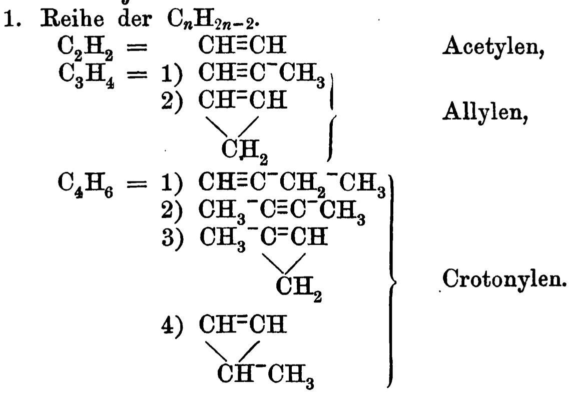
mit Schwefelsäure:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2SO_4 = \underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{CH_3{-}CH_2 . HSO_4},$$

und bilden Verbindungen, die sich von den gesättigten Kohlenwasserstoffen ableiten. Es wird also die doppelte Bindung leicht gelöst.

Es existiren aber noch ungesättigte Verbindungen, in denen entweder Kohlenstoff mit mehr als je zwei Affinitäten gebunden ist, oder in denen mehr als zwei Kohlenstoffatome unter sich mit je zwei Affinitäten haften.

1. Reihe der C_nH_{2n-2}.



C_5H_8 Quintonylen, C_6H_{10} Hexonylen etc.

Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} entstehen durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf die Verbindungen $C_nH_{2n}Br_2$, z. B.

$$CH_2Br-CH_2Br + 2KHO = CH\equiv CH + 2KBr + 2H_2O$$
$$\text{oder } C_2H_4Br_2 - 2HBr = C_2H_2.$$

Diese Kohlenwasserstoffe vereinigen sich leicht mit 2 und mit 4 Atomen der Halogene:

$$C_3H_4 + Cl_2 = C_3H_4Cl_2,$$
$$C_3H_4 + Cl_4 = C_3H_4Cl_4.$$

2. Reihe der C_nH_{2n-4}.

Es sind nur höhere Glieder bekannt: C_5H_6 Valylen und eine sehr grosse Anzahl $C_{10}H_{16}$, (die Terpene), die Mehrzahl der ätherischen Oele, von denen die wichtigsten später abgehandelt werden. Man sieht leicht, wie gross die Zahl der Isomeren von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ sein kann.

3. Reihe der C_nH_{2n-6}. Die ausserordentlich grosse Zahl und Wichtigkeit einer besonderen Gattung dieser Verbindungen (die aromatischen Verbindungen) hat frühzeitig die Chemiker veranlasst, sie als geschlossenes Ganze für sich zu behandeln. Wir werden sie bald kennen lernen. Auch die an Wasserstoff noch ärmeren Kohlenwasserstoffe werden später beschrieben werden.

Die beiden bereits erwähnten im Handel vorkommenden Stoffe, das Petroleum und das Paraffin, sind Gemenge von sehr vielen Kohlenwasserstoffen sowohl der Reihe C_nH_{2n+2} als auch C_nH_{2n}. Wie nämlich die Kohlenwasserstoffe der niedrigsten Ordnung (CH_4, C_2H_6, C_2H_4 etc.) bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, und die höherer Ordnung (C_6H_{14}, C_6H_{12}, C_7H_{16}, C_7H_{14} etc.) flüssig sind, so sind die noch complicirter zusammengesetzten ($C_{20}H_{42}$ etc.) fest, und es unterscheiden sich Petroleum und Paraffin hauptsächlich dadurch, dass ersteres die Kohlenwasserstoffe bis C_{20}, das andere von C_{20} bis C_{27} in weitaus überwiegender Menge enthält.

Das Petroleum kommt an vielen Orten, namentlich in Amerika, vor, und ist durch langsame Zersetzung der Steinkohlen entstanden. Das rohe Petroleum, wie es der Erde entquillt, enthält auch die niedrigsten Kohlenwasserstoffe, die zum grösseren Theile aus der Petroleumquelle gasförmig entweichen, zum Theil jedoch gelöst bleiben. Wegen seines Gehalts an gasförmigen Kohlenwasserstoffen und an sehr niedrig siedenden beginnt das rohe Petroleum schon bei mässig erhöhter Temperatur zu sieden und hat wegen

seiner leichten Brennbarkeit Veranlassung zu vielen Unglücksfällen gegeben. Es wird deshalb jetzt rectificirt, d. h. es wird der Destillation unterworfen und nur der zwischen 150° und 300° siedende Antheil als eigentliches Petroleum in den Handel gebracht.

Die bis 150° siedenden Antheile werden ebenfalls benutzt, und zwar liefert der unter 100° übergehende Theil den Petroleumäther, *Aether petrolei*, der zwischen 100° und 150° destillirende Theil das Ligroïn, welches als Auflösungsmittel für Fette, Harze, Kautschuk, benutzt wird. Wegen ihrer Feuergefährlichkeit erheischen beide bei ihrer Handhabung Vorsicht.

Im Petroleum ist auch Paraffin enthalten, d. h. es sind in den flüssigen Kohlenwasserstoffen auch feste gelöst. Das Paraffin wird jedoch meist durch trockene Destillation des Holzes, der Braunkohlen, des bituminösen Schiefers, gewonnen und ist eine weisse wachsähnliche, fettige Substanz, die über 300° siedet und bei ca. 50° schmilzt.

Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

Von den gesättigten sowohl wie von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen leiten sich durch Substitution eines oder mehrerer Wasserstoffatome die Chloride, Bromide, Jodide her. Die Anzahl der Isomeren ist bei ihnen noch grösser als bei den Kohlenwasserstoffen selbst, da z. B. von dem C_2H_6 durch Substitution von 2 Cl schon die beiden Isomeren $CH_2Cl{-}CH_2Cl$ (Aethylenchlorid) und $CH_3{-}CHCl_2$ (Aethylidenchlorid) sich herleiten, vom C_3H_8 oder $CH_3{-}CH_2{-}CH_3$ schon durch Substitution eines Cl für ein H die beiden $CH_3{-}CH_2{-}CH_2Cl$ und $CH_3{-}CHCl{-}CH_3$ bekannt sind.

Die Monochloride, Bromide und Jodide werden gewöhnlich dargestellt aus den einatomigen Alkoholen, indem man diese entweder mit den gasförmigen Wasserstoffsäuren digerirt, oder indem man sie mit Phosphorchlorid, -bromid, -jodid behandelt:

$$C_2H_5(OH) + HCl = C_2H_5Cl + H_2O,$$
$$3\,C_2H_5(OH) + PBr_3 = 3\,C_2H_5Br + PH_3O_3.$$

Die Bichloride, Bibromide, Bijodide werden dargestellt durch Einleiten von Chlor, oder Brom, oder Jod entweder in die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, wobei die beiden Halogene an zwei verschiedene Kohlenstoffe sich lagern, oder in die

Monochloride, -bromide, -jodide, wodurch hauptsächlich die Bichloride etc., gebildet werden, in denen die beiden Chlor etc. an demselben Kohlenstoff haften:

$$CH_2{}^{=}CH_2 + Cl_2 = CH_2Cl^{-}CH_2Cl$$
$$CH_3CH_2Cl + Cl_2 = CH_3{}^{-}CHCl_2 + HCl.$$

Die anderen Chloride etc. werden durch weiteres Einwirkenlassen von Chlor etc. auf die Chloride etc. gebildet.

Durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd werden die Halogene durch Hydroxyl ersetzt, und so Alkohole, Glycole, Aldehyde etc. gebildet:

$$2CH_3{}^{-}CH_2Cl + Ag_2O + H_2O = 2CH_3{}^{-}CH_2(OH) + 2AgCl$$
$$CH_2Cl^{-}CH_2Cl + Ag_2O + H_2O = CH_2(OH)^{-}CH_2(OH) + 2AgCl$$
$$CH_3{}^{-}CHCl_2 + Ag_2O = CH_3{}^{-}CHO + 2AgCl.$$

Durch Digestion mit einem Silbersalz erhält man den zusammengesetzten Aether:

$$C_2H_5Cl + C_2H_3O_2Ag = \underset{\text{Essigäther}}{C_2H_5 . C_2H_3O_2} + AgCl.$$

$$C_2H_4Cl_2 + 2C_2H_3O_2Ag = C_2H_4 . (C_2H_3O_2)_2 + 2AgCl.$$

Ferner erhält man durch Digestion mit einem Kaliumsalz die verschiedensten ätherartigen Verbindungen; mit Cyankalium das Cyanid, mit Sulfocyankalium das Sulfocyanid etc.

Durch Wasserstoff im Status nascendi werden die Kohlenwasserstoffe zurückgebildet.*)

*) Die Jodwasserstoffsäure wirkt sowohl substituirend als reducirend. Aus Glycerin und HJ erhält man Isojodpropyl:

$$CH_2(OH)^{-}CH(OH)^{-}CH_2(OH) + 5HJ = CH_3{}^{-}CHJ^{-}CH_3 + 3H_2O + 2J_2$$

aus Erythrit $C_4H_{10}O_4$ Isojodbutyl C_4H_9J; aus Chloroform Methylenjodid:

$$CHCl_3 + 4HJ = CH_2J_2 + 3HCl + J_2.$$

Hydroxylderivate.

1. Alkohole.

a) Einwerthige Alkohole:

$CH_4O = CH_3OH$ Methylalkohol Sdp. 63°

$C_2H_6O = CH_3\text{-}CH_2OH$ Aethylalkohol Sdp. 79°

$C_3H_8O = \begin{cases} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH & \text{Propylalkohol Sdp. } 97^0 \\ CH_3\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3 & \text{Isopropylalkohol Sdp. } 84^0 \end{cases}$

$C_4H_{10}O$:
- $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2(OH)$ Butylalkokol Sdp. 116°
- $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3$ Secundärer Butylalkohol Sdp. 99°
- $CH_3\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2(OH)$ Isobutylalkohol Sdp. 107°
- $CH_3\text{-}C(OH)(CH_3)\text{-}CH_3$ Trimethylcarbinol Sdp. 82°

$C_5H_{12}O$:
- $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2(OH)$ Normal-Amylalkohol Sdp. 137°
- $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3$ Propyl-Methylcarbinol Sdp. 123°
- $CH_3\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}CH_2(OH)$ Gährungsamylalkohol Sdp. 132°
- $CH_3\text{-}CH(OH)\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_3$ Isopropylmethylcarbinol Sdp. 108°
- $CH_3\text{-}CH_2\text{-}C(OH)(CH_3)\text{-}CH_3$ Aethyldimethylcarbinol Sdp. 102°

$C_6H_{13}(OH)$ Hexylalkohol (1 primärer und 1 secundärer bekannt)

$C_7H_{15}(OH)$ Heptylalkohol Sdp. 165°

$C_8H_{17}(OH)$ Octylalkohol Sdp. 179°

$C_{16}H_{33}(OH)$ Cetylalkohol, $C_{27}H_{55}(OH)$ Cerotylalkohol, $C_{30}H_{61}(OH)$ Melissylalkohol — bei gewöhnlicher Temperatur fest.

Die Constitution der sechs letzten Alkohole ist nicht bekannt. Die Zahl der möglichen Isomeren in ihnen ist sehr gross.

Endlich:

$$C_3H_6O = CH_2{=}CH\text{-}CH_2OH$$

Allylalkohol

Aether dieser Alkohole:

$C_2H_6O = CH_3{}^-O^-CH_3$	Methyläther	Sdp.	$-\ 21^0$
$C_3H_8O = CH_3{}^-O^-C_2H_5$	Methyläthyläther		$+\ 11^0$
$C_4H_{10}O = C_2H_5{}^-O^-C_2H_5$	Aethyläther		$+\ 34^0$
$C_6H_{14}O = C_4H_9{}^-O^-C_2H_5$	Butyläthyläther		$+\ 92^0$ etc.

b) Zweiwerthige Alkohole, Glycole.

$C_2H_6O_2 =$	$CH_2(OH)^-CH_2(OH)$	Aethylglycol
$C_3H_8O_2 =$	$CH_2(OH)^-CH_2{}^-CH_2(OH)$	Propylglycol
	$CH_3{}^-CH(OH)^-CH_2(OH)$	Isopropylglycol
$C_4H_{10}O_2$		Butylglycol
$C_5H_{12}O_2$		Amylglycol

c) Dreiwerthige Alkohole, Glycerine.

$C_3H_8O_3 = CH_2(OH)^-CH(OH)^-CH_2(OH)$	Glycerin
$C_5H_{12}O_3$	Amylglycerin.

d) Vierwerthige Alkohole.

$C_4H_{10}O_4 = CH_2(OH)^-CH(OH)^-CH(OH)^-CH_2(OH)$ Erythrit.

e) Sechswerthige Alkohole.

$C_6H_{14}O_6$. Mannit und Dulcit.

Die Alkohole können aus den entsprechenden Aldehyden (oder Ketonen) durch nascirenden Wasserstoff dargestellt werden. Sie können ferner aus den Chloriden, Bromiden oder Jodiden der Kohlenwasserstoffe ausser durch feuchtes Silberoxyd noch in der Weise erzeugt werden, dass man die Chloride etc. durch ein Salz einer organischen Säure in einen zusammengesetzten Aether überführt und diesen durch Kalilauge zersetzt:

$$\underset{\text{Jodallyl}}{C_3H_5J} + \underset{\text{Natriumacetat}}{C_2H_3NaO_2} = \underset{\text{Essigsäure-Allyläther}}{C_2H_3(C_3H_5)O_2} + NaJ$$

$$C_2H_3(C_3H_5)O_2 + KHO = \underset{\text{Kaliumacetat}}{C_2H_3KO_2} + \underset{\text{Allylalkohol}}{C_3H_5(OH)}$$

Man unterscheidet primäre Alkohole, welche bei der Oxydation den Aldehyd und die Säure derselben Kohlenstoffreihe liefern, secundäre Alkohole, welche bei der Oxydation ein Keton derselben Kohlenstoffreihe liefern, bei weiterer Oxydation aber in Säuren einer niederen Kohlenstoff-

reihe zerfallen, und tertiäre Alkohole, welche sofort durch oxydirende Mittel in Säuren niederer Reihen zerfallen. Die secundären und tertiären Alkohole spalten leicht die Elemente des Wassers ab und liefern Kohlenwasserstoffe von der Formel C_nH_{2n}. Die normalen Alkohole besitzen den höchsten Siedepunkt unter ihren Isomeren, die primären einen höheren als die secundären, und diese wiederum einen höheren als die tertiären. Regelmässigkeiten der Siedepunktsdifferenz zwischen homologen Körpern scheinen zu existiren, ein Gesetz ist noch nicht erkannt.

Die Aether werden aus den Alkoholen dargestellt entweder durch Einwirkung des Chlorids etc. auf die Natriumverbindung des Alkohols, oder durch Behandlung des Alkohols mit Schwefelsäure.

2. a) Aldehyde.

$CH_2O =$	CH_2O	Methylaldehyd	
$C_2H_4O =$	$CH_3{-}CHO$	Aethylaldehyd	21^0
$C_3H_6O =$	$CH_3{-}CH_2{-}CHO$	Propylaldehyd	59.5^0
$C_4H_8O =$	$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO$	Butylaldehyd	75^0
	$CH_3{-}CH(CH_3){-}CHO$	Isobutylaldehyd	68^0
$C_5H_{10}O =$	$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO$	Normal-Valeraldehyd	102^0
	$CH_3{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CHO$	Gährungsvaleraldehyd	93^0
			etc.

Die Aldehyde entstehen durch Oxydation der primären Alkohole, oder durch Destillation des Kalksalzes der entsprechenden Säure mit ameisensaurem Kalk. Mit nascirendem Wasserstoff liefern sie einen primären Alkohol.

b) Ketone.

$C_3H_6O =$	$CH_3{-}CO{-}CH_3$	Aceton 56^0
$C_4H_8O =$	$CH_3{-}CO{-}C_2H_5$	Methyläthylketon
$C_5H_{10}O =$	$CH_3{-}CO{-}C_3H_7$	Methylpropylketon
	$C_2H_5{-}CO{-}C_2H_5$	Diäthylketon etc.

Die Ketone entstehen durch Oxydation der secundären Alkohole oder durch Destillation der Salze organischer Säuren. Mit nascirendem Wasserstoff liefern sie einen secundären Alkohol.

3. a) Einbasische Säuren.

CH_2O_2 =	HCOOH (Schmelzp. + 1°)	Ameisensäure	100°
$C_2H_4O_2$ =	CH_3-COOH (Schmelzp. + 17°)	Essigsäure	117°
$C_3H_6O_2$ =	CH_3-CH_2-COOH	Propionsäure	141°
$C_4H_8O_2$ =	CH_3-CH_2-CH_2-COOH	Buttersäure	156°
	CH_3-CH(-CH_3)-COOH	Isobuttersäure	154°
$C_5H_{10}O_2$ =	CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH	Normal-Valeriansäure	185°
	CH_3-CH(-CH_3)-CH_2-CH_3	Valeriansäure	175°

$C_6H_{12}O_2$	Capronsäure 198°		
$C_7H_{14}O_2$	Oenanthsäure 219°		
$C_8H_{16}O_2$	Caprylsäure 236°	(Schmelzp. 14°)	
$C_9H_{18}O_2$	Pelargonsäure 250°	(Schmelzp. 18°)	
$C_{10}H_{20}O_2$	Caprinsäure	(Schmelzp. 27°)	
$C_{12}H_{24}O_2$	Laurinsäure	(Schmelzp. 44°)	
$C_{14}H_{28}O_2$	Myristinsäure	(Schmelzp. 54°)	
$C_{16}H_{32}O_2$	Margarinsäure	(Schmelzp. 62°)	
$C_{18}H_{36}O_2$	Stearinsäure	(Schmelzp. 69°)	
$C_{20}H_{40}O_2$	Arachinsäure	(Schmelzp. 75°)	
$C_{27}H_{54}O_2$	Cerotinsäure	(Schmelzp. 78°)	
$C_{30}H_{60}O_2$	Melissinsäure	(Schmelzp. 88°)	

Die niederen Glieder dieser Säuren (bis zur Caprylsäure) sind mit Ausnahme der Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Sie sind unzersetzt flüchtig und erzeugen auf Papier einen wieder verschwindenden Fettfleck. Sie sind in Wasser löslich, doch nimmt ihre Löslichkeit mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab, so dass die letzten Glieder schon sehr schwer löslich sind.

Die höheren Glieder dagegen sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, erzeugen auf Papier einen nicht wieder verschwindenden Oelfleck, und sind nicht ohne Zersetzung flüchtig.

Bei den niederen normalen Fettsäuren findet mit wechselndem Kohlenstoffgehalt eine Abnahme des spec. Gewichts statt.

Essigsäure	Sp.	Gew.	1.05	Capronsäure	Sp.	Gew.	0.93
Propionsäure	„	„	0.99	Heptylsäure	„	„	0.92
Buttersäure	„	„	0.95	Octylsäure	„	„	0.91
Valeriansäure	„	„	0.94	Nonylsäure	„	„	0.90

$C_3H_4O_2 = CH_2{=}CH{-}COOH$ Acrylsäure
$C_4H_6O_2 = CH_3{-}CH{=}CH{-}COOH$ Crotonsäure
$C_5H_8O_2$ Angelicasäure
$C_6H_{10}O_2$ Pyroterebinsäure
$C_{16}H_{30}O_2$ Hypogäasäure
$C_{18}H_{34}O_2$ Oelsäure
$C_{19}H_{36}O_2$ Döglingsäure
$C_{22}H_{42}O_2$ Erucasäure
$C_3H_4O_3 = CH_3{-}CO{-}COOH$ Brenztraubensäure

b) Einbasische Säuren mit alkoholischem Hydroxyl, Glycolsäuren.

$C_2H_4O_3 = CH_2(OH){-}COOH$ Glycolsäure
$C_3H_6O_3 = \begin{cases} CH_2(OH){-}CH_2{-}COOH \\ CH_3{-}CH(OH){-}COOH \end{cases}$ Aethylenmilchsäure, Milchsäure
$C_4H_8O_3$ Butylactinsäure
$C_6H_{12}O_3$ Leucinsäure

c) Zweibasische Säuren:

$C_2H_2O_4$ Oxalsäure
$C_3H_4O_4$ Malonsäure
$C_4H_6O_4$ Bernsteinsäure
$C_5H_8O_4$ Brenzweinsäure
$C_6H_{10}O_4$ Adipinsäure
$C_7H_{12}O_4$ Pimelinsäure
$C_8H_{14}O_4$ Suberinsäure
$C_{10}H_{18}O_4$ Sebacinsäure
$C_{17}H_{32}O_4$ Roccellsäure

d) Zweibasische Säuren mit alkoholischem Hydroxyl:

$$C_4H_6O_5 = \begin{array}{l} CH_2{-}COOH \\ | \\ CH(OH){-}COOH \end{array}$$ Aepfelsäure.

$$C_4H_6O_6 = \begin{array}{l} CH(OH){-}COOH \\ | \\ CH(OH){-}COOH \end{array}$$ Weinsäure.

e) Dreibasische Säuren:

$C_6H_8O_7$ Citronensäure.

Die einbasischen Säuren liefern, wenn sie als Salz für sich oder mit einem Salz einer andern organischen Säure gemischt, der trockenen Destillation unterworfen werden, ein Keton; wenn das eine der beiden Salze ein ameisensaures ist, einen Aldehyd, der ja auch in gewisser Weise als Keton betrachtet werden kann, in welchem der Kohlenwasserstoffrest durch H vertreten ist.

4. Zusammengesetzte Aether.

$C_2H_4O_2 =$	$CHO_2 . CH_3$	Ameisensäure-Methyläther	33^0
$C_3H_6O_2 =$	$CHO_2 . C_2H_5$	Ameisensäure-Aethyläther	55^0
	$C_2H_3O_2 . CH_3$	Essigsäure-Methyläther	56^0
$C_4H_8O_2 =$	$CHO_2 . C_3H_7$	Ameisensäure-Propyläther	85^0
	$C_2H_3O_2 . C_2H_5$	Essigsäure-Aethyläther	74^0
	$C_3H_5O_2 . CH_3$	Propionsäure-Methyläther	
$C_5H_{10}O_2 =$	$CHO_2 . C_4H_9$	Ameisensäure-(Iso)Butyläther	c. 100^0
	$C_2H_3O_2 . C_3H_7$	Essigsäure-Propyläther	ca. 90^0
	$C_3H_5O_2 . C_2H_5$	Propionsäure-Aethyläther	96^0
	$C_4H_7O_2 . CH_3$	Buttersäure-Methyläther	95^0 etc.

Die zusammengesetzten Aether, deren höhere Glieder sehr viele Isomerien zeigen, und die ausserdem mit den fetten Säuren isomer sind, jedoch sich von diesen in ihrer Constitution hauptsächlich dadurch unterscheiden, dass in ihnen an einer Stelle Kohlenstoff an Kohlenstoff nicht direct gebunden ist, sondern dass die Bindung durch Sauerstoff vermittelt wird, werden dargestellt, indem ein Salz (gewöhnlich das Natrium- oder Silbersalz) einer fetten Säure mit einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure der Destillation unterworfen wird, oder indem man ein solches Salz mit dem Chlorid, Bromid oder Jodid eines Alkohols digerirt, oder endlich, indem man durch ein Gemenge von Säure und Alkohol Salzsäuregas bis zur Sättigung leitet und destillirt. Durch Kochen mit Kalium- oder Natriumhydrat werden sie in das Kaliumsalz (Natriumsalz) der Säure und Alkohol zerlegt. Durch Ammoniak werden sie in das Säureamid und Alkohol verwandelt.

Aminbasen.

$CH_3 . NH_2$	Methylamin	
$(CH_3)_2NH$	Dimethylamin	
$(CH_3)_3N$	Trimethylamin	Sdp. 9°.
$C_2H_5 . NH_2$	Aethylamin	Sdp. 19°.
$(C_2H_5)(CH_3)NH$	Methyläthylamin	
$(C_2H_5)_2NH$	Diäthylamin	Sdp. 57°.
$(C_2H_5)_3N$	Triäthylamin	Sdp. 96°.
$C_3H_7(NH_2)$	Propylamin und Isopropylamin	
$C_4H_9(NH_2)$	Butylamin und Isobutylamin	
$C_5H_{11}(NH_2)$	Amylamin	
$(C_5H_{11})_2NH$	Diamylamin	
$(C_5H_{11})_3N$	Triamylamin	
$CH_2(NH_2)$ – $CH_2(NH_2)$	Aethylendiamin	
$CH_2-NH-CH_2$ / $CH_2-NH-CH_2$	Diäthylendiamin etc.	

Die Amine haben basische Eigenschaften, bilden mit Säuren Salze, und geben mit Platinchlorid schwerlösliche Doppelverbindungen, z. B. $(CH_3NH_2 . HCl)_2PtCl_4$.

Die Ammoniumbasen $(CH_3)_4NJ$ Tetramethylammoniumjodid etc. sind charakteristisch für die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs.

Die primären Aminbasen können in die secundären übergeführt werden, diese in die tertiären, diese endlich in die Ammoniumverbindungen. Die Amine sind unzersetzt flüchtig, die substituirten Ammoniumhydrate zerfallen bei der Destillation in die tertiären Aminbasen, einen Kohlenwasserstoff C_nH_{2n} und Wasser:

$$\underset{\text{Teträthylammoniumhydrat.}}{(C_2H_5)_4NOH} = \underset{\text{Triäthylamin}}{(C_2H_5)_3N} + \underset{\text{Aethylen}}{C_2H_4} + H_2O$$

Einzige Ausnahme macht das Tetramethylammoniumhydrat, welches nicht CH_2 und H_2O neben Trimethylamin liefert, sondern CH_4O Methylalkohol.

Man erkennt eine Aminbase, ob sie primär, secundär oder tertiär ist, daran, dass man sie in das vierfach sub-

stituirte Ammoniumsalz zu verwandeln sucht. Liegt z. B. eine Base von der Formel C_3H_9N vor, welche sowohl Trimethylamin $(CH_3)_3N$ (tertiär), als auch Aethylmethylamin $C_2H_5 . CH_3 . NH$ (secundär), als auch Propylamin $C_3H_7 . NH_2$ (primär) sein kann, so führt man durch Digestion mit Aethyljodid die Aethylgruppe bis zur Sättigung ein. Man erhält im ersten Falle eine Verbindung $(CH_3)_3 . C_2H_5 . NJ = C_5H_{14}NJ$, im zweiten Falle $C_2H_5 . CH_3 . (C_2H_5)_2NJ = C_7H_{18}NJ$, im dritten Falle $C_3H_7 . (C_2H_5)_3NJ = C_9H_{22}NJ$, also drei von einander unterschiedene Körper. Lässt sich also nur noch ein Aethyl für H substituiren, um die Ammoniumverbindung zu erhalten, so ist es eine tertiäre Aminbase, lassen sich zwei Aethyle in die Verbindung einführen, so ist es eine secundäre Aminbase, lassen sich dagegen noch drei Aethyle einführen, so ist es eine primäre Aminbase.

Wie die Amine sich von den Alkoholen ableiten, indem das Hydroxyl derselben durch die Amidogruppe ersetzt ist, so leiten sich von den Säuren ebenfalls durch Austausch des Hydroxyls gegen die Amidogruppe die Amide her:

$CHO . NH_2$	Formamid
$CH_3{}^-CO . NH_2$	Acetamid
$(CH_3{}^-CO)_2NH$	Diacetamid
$(CH_3{}^-CO)_3N$	Triacetamid.

Den Aminen entsprechen in ihrer Constitution die Phosphine, die Arsine und Stibine, die wir jedoch nicht nochmals einzeln anführen.

Cyanäther.

$CH_3 . CN$	Cyanmethyl,	Acetonitril
$C_2H_5 . CN$	Cyanäthyl,	Propionitril
$C_3H_7 . CN$	Cyanpropyl,	Butyronitril
$C_4H_9 . CN$	Cyanbutyl,	Valeronitril etc.

Die Cyanide werden durch Einwirkung von Cyankalium auf die Chloride etc. erhalten, und gehen durch Kochen mit Alkalien in die Säuren der nächst höheren Ordnung (und Ammoniak) über.

$CH_3 . NC$ Isocyanmethyl
$C_2H_5 . NC$ Isocyanäthyl
$C_3H_7 . NC$ Isocyanpropyl
$C_4H_9 . NC$ Isocyanbutyl etc.

Die Isocyanide entstehen neben den Cyaniden bei deren Darstellung. Ausserdem werden sie durch Einwirkung von Cyansilber (2 Mol.) auf die Jodide (1 Mol.), und durch Einwirkung von Chloroform auf die primären Amine bei Gegenwart von Kaliumhydrat erhalten. Sie werden leicht durch Säuren in die Amine und Ameisensäure zersetzt.

Ebenso wie von Cyaniden giebt es zwei Reihen von Cyansäureäthern und Sulfocyansäure-Aethern, z. B.

$CH_3 . NCO$ Cyansäure-Methyläther
$CH_3 . O . CN$ Isocyansäure-Methyläther
$CH_3 . N . CS$ Methylsenföl
$CH_3 . S . CN$ Sulfocyansäure-Methyläther,

die wir jedoch hier nicht mehr anführen.

Nitroverbindungen.

CH_3NO_2 — Nitromethan
$C_2H_5NO_2$ — Nitroäthan 112°
$C_3H_7NO_2$ — Nitropropan
$C_4H_9NO_2$ — Nitrobutan etc.

Diese den Salpetrigsäure-Aethern isomeren Verbindungen werden durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf die Jodide erhalten, und gehen durch nascirenden Wasserstoff in die Amine über.

Sulfosäuren.

$CH_3 . SO_3H$ Methylsulfosäure
$C_2H_5 . SO_3H$ Aethylsulfosäure
$C_3H_7 . SO_3H$ Propylsulfosäure
$CH_2 . (SO_3H)_2$ Methylensulfosäure etc.

Die Sulfosäuren sind den primären Schwefligsäure-Aethern isomer. Ihr Ammoniumsalz wird durch Digestion von neutralem schwefligsaurem Ammonium mit den Chloriden, Bromiden oder Jodiden erhalten.

Endlich sind die Metallverbindungen der Kohlenwasserstoffe noch zu erwähnen, namentlich die Zink- und Quecksilberverbindungen:

$(CH_3)_2Zn$	Zinkmethyl
$(C_2H_5)_2Zn$	Zinkäthyl etc.
$(CH_3)_2Hg$	Quecksilbermethyl
$(C_2H_5)_2Hg$	Quecksilberäthyl etc.

Sie werden durch Einwirkung des Metalls auf die Jodide erhalten, und eignen sich wegen ihrer grossen Fähigkeit, das Metall durch andere Elemente oder durch Atomgruppen auszutauschen, zur Darstellung neuer Verbindungen.

Aromatische Körper.

Wir gelangen nun zu einer Reihe von Körpern, welche in ihrem Verhalten viele gemeinsame, von den bis jetzt betrachteten Verbindungen, welche man gewöhnlich *Fettkörper* nennt, verschiedene Eigenthümlichkeiten zeigen und daher getrennt von denselben abgehandelt werden können. Sie sind im Durchschnitt kohlenstoffreicher als die Fettkörper, geben bei Zersetzungen als Hauptproduct stets wieder einen in diese Klasse gehörigen Körper, können ohne tiefgreifende Zersetzung des Molecüls nicht in Fettkörper übergeführt werden, ebenso wie jene ohne tiefgreifende, mit chemischen Gleichungen zu verfolgende Zersetzungen in diese nicht verwandelt werden können.

Sie leiten sich alle, ebenso wie die Fettkörper vom Grubengas, von einem Kohlenwasserstoff her, der C_6H_6 zusammengesetzt ist, also in die Klasse C_nH_{2n-6} gehört. Ueber die Constitution dieses Körpers herrscht jetzt allgemein die Ansicht, dass die sechs Kohlenstoffe abwechselnd mit je einer und je zwei Affinitäten an einander haften, und dass der letzte Kohlenstoff wieder an den ersten gebunden ist, dass sie also eine *geschlossene, ringförmige Kette* bilden:

```
 CH=CH-CH=CH-CH=CH
└─────────────────┘
```

oder:

```
        H
        |
        C
      /   \\
  H-C       C-H
    ||      |
  H-C       C-H
      \   //
        C
        |
        H
```

Dieser Kohlenwasserstoff heisst *Benzol*. Mit jedem Kohlenstoff ist also *ein* Wasserstoffatom verbunden. Der Ring kann nicht durch einfache Reactionen gelöst werden, wohl aber können die doppelten Bindungen in einfache verwandelt, also an jeden Kohlenstoff noch ein einwerthiges Atom angeschoben werden.

Die sechs im Benzolring befindlichen Wasserstoffe sind natürlich ebenso des Austausches fähig, ja bei weitem leichter, als die des Grubengases.

Ersetzen wir zum Beispiel ein H durch Cl, so erhalten wir C_6H_5Cl,

```
          H
          |
          C
        /   \\
   H-C         C-H
     ||        |
   H-C         C-H
        \   //
          C
          |
          Cl
```

dieses Chloratom ist, an welchem Kohlenstoff auch immer es seine Stellung einnimmt, in gleicher Weise von den fünf Wasserstoffatomen umgeben, überall hat es dieselbe Stellung, es ist daher nur eine Verbindung C_6H_5Cl möglich. Dasselbe ist der Fall, wenn statt des Chlors ein Hydroxyl OH in den Benzolring eintritt, $C_6H_5(OH)$, oder die Amidogruppe NH_2, $C_6H_5(NH_2)$, oder auch ein Methyl, $C_6H_5(CH_3)$ oder endlich ein Carboxyl COOH, $C_6H_5(COOH)$. Sobald also in der Benzolkette nur ein H vertreten ist durch irgend ein einwerthiges Element, oder irgend eine einwerthige Atomgruppe, diese mag in sich noch so complicirt sein, so ist stets nur *eine* Verbindung möglich.

Eine chemische Charaktereigenthümlichkeit der aromatischen Kohlenwasserstoffe (und ihrer Derivate), welche diese von den Kohlenwasserstoffen der Fettkörper (und deren Derivaten) scharf trennt, wollen wir hier schon erwähnen. Wir haben bei den Fettkörpern die Beobachtung gemacht, dass der Wasserstoff nur schwer sich *direct* durch andere Elemente oder Atomgruppen ersetzen liess. Das Chlor, und allenfalls das Brom vermögen den Wasserstoff zu verdrängen

und an ihre Stelle sich zu lagern. Man ist eben genöthigt, der Chloride, Bromide, Jodide, oder eines Salzes der primären Schwefelsäureäther sich zu bedienen, um neue Derivate zu erhalten. Namentlich, und gerade das ist das am meisten Hervorzuhebende, vermögen weder Schwefelsäure noch Salpetersäure auf die Fettkörper so einzuwirken, dass sie den Wasserstoff derselben mit ihrem eigenen Hydroxyl sich zu Wasser vereinigen, und alsdann den Säurerest, (d. h. die Säure minus Hydroxyl,) als einwerthige Atomgruppe an die Stelle des ausgetretenen Wasserstoffs anlagern lassen. Also die Salpetersäure wirkt nicht in der Art auf Grubengas ein, dass neben Wasser der Körper CH_3NO_2, Nitromethan, entsteht:

$$CH_4 + NO_2OH \text{ giebt nicht } CH_3NO_2 + H_2O.$$

Ebenso wenig wirkt die Schwefelsäure nach folgender Richtung auf Grubengas:

$$CH_4 + SO_2 \langle {}^{OH}_{OH} \text{ erzeugt nicht } SO_2 \langle {}^{CH_3}_{OH} + H_2O.$$

Zwar sind uns sowohl Nitromethan als der in der zweiten Gleichung bezeichnete Körper, die Methylsulfosäure, bekannt, sie entstehen jedoch in ganz anderer Reaction, ersteres durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf Jodmethyl, letzteres durch Einwirkung von schwefligsaurem Ammonium auf Jodmethyl.

Anders verhalten sich jedoch die aromatischen Stoffe. Hier kann der Wasserstoff sehr leicht durch die Reste von Schwefelsäure und Salpetersäure ausgetauscht werden, und wir erhalten so direct die Sulfosäuren und Nitroverbindungen. Bei den Fettkörpern wirken Schwefelsäure und Salpetersäure nur auf die Alkohole ein, zusammengesetzte Aether bildend. Es ist aber der wesentliche Unterschied zwischen den nach dieser Reaction entstehenden zusammengesetzten Aethern und den Sulfosäuren und Nitrokörpern, dass in den ersteren der Schwefel oder Stickstoff nicht direct mit dem Kohlenstoff verbunden ist, sondern dass ihre Bindung durch Sauerstoff vermittelt wird, während bei den letzteren gerade diese directe Bindung statt hat. So geben z. B.

$$C_2H_5OH + SO_2 \langle {}^{OH}_{OH} = SO_2 \langle {}^{OC_2H_5}_{OH} + H_2O$$

Aethylalkohol + Schwefelsäure = Aethylschwefelsäure

$$C_6H_6 + SO_2\langle{}^{OH}_{OH} = SO_2\langle{}^{C_6H_5}_{OH} + H_2O$$

Benzol + Schwefels. = Benzolsulfosäure

$$2\,C_2H_5OH + SO_2\langle{}^{OH}_{OH} = SO_2\langle{}^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} + 2\,H_2O$$

Schwefelsäure-Aethyläther

$$2\,C_6H_6 + SO_2\langle{}^{OH}_{OH} = SO_2\langle{}^{C_6H_5}_{C_6H_5} + 2\,H_2O$$

Sulfobenzid

$$C_2H_5OH + NO_2OH = NO_2OC_2H_5 + H_2O$$

Salpetersäure-Aethyläther

$$C_6H_6 + NO_2OH = NO_2\,.\,C_6H_5 + H_2O.$$

Nitrobenzol

Der Unterschied zwischen den Sulfo- und Nitrokörpern einerseits und den mit ihnen isomeren zusammengesetzten Aethern der schwefligen- und salpetrigen Säure andererseits:

N^-CH_3 (mit zwei O am N) isomer $O{=}N{-}O{-}CH_3$, beide gleich CH_3NO_2

Nitromethan — Salpetrigsäure-Methyläther

$HO^-S^-CH_3$ (mit zwei O am S) isomer $HO^-S^-O^-CH_3$ (mit =O am S), beide gleich CH_4SO_3

Methylsulfosäure — Schwefligsäure-Methyläther

ist zumeist ersichtlich aus den Producten, welche durch Reduction mittelst nascirenden Wasserstoffs aus ihnen entstehen. Dort wo Schwefel und Stickstoff direct mit dem Kohlenstoff verbunden sind (bei den Sulfo- und Nitrokörpern), bleiben diese beiden Elemente in ihrer Bindung mit dem Kohlenstoff, und der mit ihnen verbundene Sauerstoff wird nur durch Wasserstoff ersetzt:

N^-CH_3 (mit zwei O am N) giebt $H_2N\,.\,CH_3 + 2\,H_2O$,

Methylamin

$HO{=}S^-CH_3$ (mit zwei O am S) giebt $HS\,.\,CH_3 + 3\,H_2O$;

Methylmercaptan

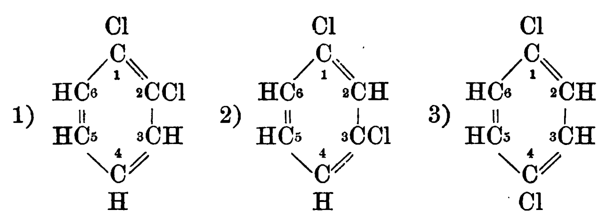
während dort, wo die Bindung durch Sauerstoff vermittelt wird (bei den zusammengesetzten Aethern), der Schwefel und der Stickstoff sich lostrennen, und an den Sauerstoff wieder Wasserstoff herantritt, also der Alkohol erzeugt wird:

$$O{=}N{-}O{-}CH_3 \quad \text{giebt} \quad \underset{\text{Methylalkohol}}{HOCH_3} + NH_3 + H_2O,$$

$$HO{-}\underset{\underset{O}{\|}}{S}{-}OCH_3 \quad \text{giebt} \quad \underset{\text{Methylalkohol}}{HOCH_3} + H_2S + 2\,H_2O.$$

Es giebt also nur ein Chlorbenzol, nur ein Hydroxylbenzol, nur ein Amidobenzol, nur ein Nitrobenzol, eine Benzolsulfosäure, ein Methylbenzol, ein Carboxylbenzol.

Anders ist schon das Verhältniss, wenn zwei H des Benzols durch zwei einwerthige Elemente oder Atomgruppen ersetzt sind. Hier hat die gegenseitige Stellung der beiden substituirenden Elemente grossen Einfluss auf die Natur des entstehenden Körpers. Nehmen wir den einfachsten Fall an, dass zwei Chlor in das Benzol für zwei H eingetreten sind, so haben wir die drei Fälle:



also: 1) CCl . CCl . CH . CH . CH . CH
2) CCl . CH . CCl . CH . CH . CH
3) CCl . CH . CH . CCl . CH . CH,

oder wenn wir das oberste C mit 1 bezeichnen und nach rechts zählen:

$$1)\ C_6H_4\begin{cases}1Cl\\2Cl\end{cases}, \quad 2)\ C_6H_4\begin{cases}1Cl\\3Cl\end{cases}, \quad 3)\ C_6H_4\begin{cases}1Cl\\4Cl\end{cases}$$

ein vierter Körper ist nicht möglich, denn 1.5 ist gleich 1.3, weil die beiden Chlor durch ein H geschieden sind, und 1.6 ist gleich 1.2. Es sind folglich die beiden ein-

tretenden Elemente oder Atomgruppen entweder 1) neben einander gelagert (1.2, 1.6), oder 2) durch ein H getrennt (1.3, 1.5), oder 3) durch zwei H getrennt, einander gegenübergestellt (1.4).

Folglich sind theoretisch möglich:

drei Dichlorbenzole,
drei Dihydroxylbenzole,
drei Diamidobenzole,
drei Chlorhydroxylbenzole,
drei Chloramidobenzole,
drei Amidonitrobenzole,
drei Dinitrobenzole u. s. w. u. s. w.

In gleicher Weise existiren drei Isomere eines dreifach substituirten Benzols, wenn die drei für Wasserstoff eintretenden Elemente oder Atomgruppen unter einander identisch sind:

```
       Cl               Cl               Cl
       C                C                C
     /   \\           /   \\           /   \\
   HC     CCl       HC     CCl       HC     CH
   ||     |         ||     |         ||     |
   HC     CCl       HC     CH       ClC     CCl
     \\   //          \\   //          \\   //
       C                C                C
       H                Cl               H
```

also: 1) $C_6H_3\left\{\begin{array}{l}1Cl\\2Cl\\3Cl\end{array}\right.$, 2) $C_6H_3\left\{\begin{array}{l}1Cl\\2Cl\\4Cl\end{array}\right.$, 3) $C_6H_3\left\{\begin{array}{l}1Cl\\3Cl\\5Cl\end{array}\right.$,

(1. 2. 5) ist = (1. 2. 4) und (1. 2. 6) ist = (1. 2. 3). Statt des Chlors können wir jede andere einwerthige Atomgruppe nennen.

Treten aber verschiedene Atomgruppen für drei H in das Benzol ein, so wird die Zahl der Isomeren noch grösser. Bei zwei verschiedenen Elementen oder Atomgruppen ist z. B. die Zahl der Isomeren gleich sechs. Wir wollen sie jedoch nicht durchführen.

Bei vierfacher Substitution findet, sobald alle vier H durch dasselbe Element etc. vertreten sind, dieselbe Relation statt, wie bei zweifacher Substitution, bei Eintritt verschiedener Elemente etc. wird die Zahl der isomeren Verbindungen noch grösser als im vorigen Falle. Endlich ist,

wenn nur ein H im Benzol unersetzt bleibt, also z. B. C_6HCl_5, wieder nur ein Körper möglich.

Ist im Benzol ein H (oder mehrere) durch CH_3 vertreten, so kann die Substitution von Cl z. B. sowohl im Benzol (im Kern) als im Methyl (in der Seitenkette) erfolgen, dann entsteht eine neue Art von Isomeren: z. B.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}Cl\\CH_3\end{matrix}\right. \quad \text{oder} \quad C_6H_5(CH_2Cl).$$

Die auffallenden Unterschiede bei diesen Isomeren werden wir später kennen lernen.

Eine neue Art von Isomerie ist folgende. Ebenso gut wie ein H des Benzols durch Methyl vertreten werden kann, kann es auch durch Aethyl C_2H_5 ersetzt werden, ein Aethylbenzol ist aber isomer jedem der drei Dimethylbenzole:

$$C_6H_4 \,.\, \begin{matrix}1\,CH_3\\2\,CH_3\end{matrix}; \quad C_6H_4 \,.\, \begin{matrix}1\,CH_3\\3\,CH_3\end{matrix}; \quad C_6H_4 \,.\, \begin{matrix}1\,CH_3\\4\,CH_3\end{matrix};$$

$$C_6H_5 \,.\, C_2H_5.$$

Benzol, C_6H_6. Fast alle organischen Körper liefern bei sehr hoher Temperatur (helle Rothgluth) Benzol. Es entsteht daher bei der Fabrication des Leuchtgases, und ist im Steinkohlentheer enthalten, aus welchem es durch Destillation gewonnen wird. Es entsteht ferner, wenn sein erstes Carboxylderivat $C_6H_5 \,.\, COOH$ (Benzoësäure) mit einem Alkali gemischt der trockenen Destillation unterworfen wird. Diese Reaction ist ganz analog der Bildung des Grubengases aus Essigsäure:

$$\underset{\text{essigsaures Natrium}}{CH_3{-}COONa} + NaHO = CH_4 + Na_2CO_3$$

$$\underset{\text{benzoësaures Natrium}}{C_6H_5{-}COONa} + NaHO = C_6H_6 + Na_2CO_3.$$

Das Benzol oder Benzin ist eine bei 82° siedende, stark lichtbrechende, farblose Flüssigkeit mit eigenthümlich aromatischem Geruch und Geschmack. Sein spec. Gew. ist 0.88. Es ist leicht entzündlich und brennt mit stark leuchtender, russender Flamme. Bei 0° erstarrt es zu einer krystallinischen Masse, welche bei 8° wieder schmilzt. Es

ist unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Aether, löst Schwefel, Phosphor, Jod, Fette, Harze etc. In der Technik dient es vorzüglich als Ausgangspunkt zur Darstellung des Anilins und der aus diesem darstellbaren Farbstoffe. Leitet man Chlor durch Benzol, so addirt sich das Chlor zu demselben, und man erhält $C_6H_6Cl_2 C_6H_6Cl_4$ und schliesslich $C_6H_6Cl_6$.

Es werden also nach einander alle doppelten Bindungen der Kohlenstoffe in einfache aufgelöst:

```
       H                         HCl
       C                          C
   HC     CH              H>C          C<H
                          Cl             Cl
   HC     CH              H>C          C<H
                          Cl             Cl
       C                          C
       H                         ClH
```

Benzol.

Benzolhexachlorid.

Versetzt man aber das Benzol mit etwas Jod, so wirkt das Chlor substituirend. Es wird nämlich zuerst Chlorjod JCl_3 gebildet, welches die Substitution veranlasst. So erhält man:

Monochlorbenzol C_6H_5Cl, wenn die Einwirkung des Chlors nicht zu lange gedauert hat. Das Chlorbenzol kann auch aus dem Hydroxylderivat des Benzols $C_6H_5(OH)$, dem Phenol, durch Phosphorchlorid erhalten werden:

$$3\,C_6H_5(OH) + PCl_3 = 3\,C_6H_5Cl + PH_3O_3.$$

Es ist eine farblose, bei 138^0 siedende Flüssigkeit. Das Chlorbenzol unterscheidet sich wie alle Chloride der aromatischen Körper wesentlich von den Chloriden der Fettkörper dadurch, dass das Chlor sehr fest gebunden ist, dass es nicht leicht ausgetauscht werden kann. Weder alkoholische Kalilauge, noch Silbersalze, noch Ammoniak bewirken eine Veränderung. Nur durch nascirenden Wasserstoff wird das Chlorbenzol in Benzol zurückverwandelt. Ein Gemenge von Chlorbenzol und Jodmethyl giebt mit Natrium behandelt Methylbenzol:

$$C_6H_5Cl + CH_3J + Na_2 = C_6H_5 . CH_3 + NaCl + NaJ.$$

Ebenso giebt Chlorbenzol allein mit Natrium digerirt, dadurch, dass das Chlor durch den Benzolrest ersetzt wird, Diphenyl*):

$$C_6H_5Cl + C_6H_5Cl + Na_2 = C_6H_5 . C_6H_5 + 2 NaCl.$$

Wir werden dieser Reaction oft begegnen.

Das Diphenyl, $C_6H_5 . C_6H_5$, ist eine in farblosen Blättchen krystallisirende, bei 70° schmelzende, bei 240° destillirende Substanz, die ihrerseits wieder Substitutionsproducte zu liefern im Stande ist.

Von den weiteren Chlorsubstitutionsproducten ist nur je eine Modification bekannt, deren innere Constitution (ob die beiden Cl die gegenseitige Stellung 1.2 oder 1.3 oder 1.4 besitzen) nicht bekannt ist.

Dichlorbenzol $C_6H_4Cl_2$, entsteht bei weiterer Einwirkung von Chlor auf Benzol bei Gegenwart von Jod. Bei 53° schmelzende Krystalle, bei 171° siedend.

Trichlorbenzol $C_6H_3Cl_3$, in gleicher Weise darzustellen. Es entsteht ferner, wenn man Benzolhexachlorid mit einem Alkali destillirt:

$$C_6H_6Cl_6 + 3 NaHO = C_6H_3Cl_3 + 3 NaCl + 3 H_2O.$$

Bei 17° schmelzende Krystalle, bei 206° siedend.

Tetrachlorbenzol $C_6H_2Cl_4$. Wie die vorigen darstellbar. Bei 139° schmelzende Krystalle, bei 240° siedend.

Pentachlorbenzol C_6HCl_5. Bei 74° schmelzende Nadeln, bei 272° siedend.

Perchlorbenzol C_6Cl_6, das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Benzol, schmilzt bei 226°, siedet bei 326°.

Monobrombenzol C_6H_5Br entsteht, wenn man Brom mit Benzol längere Zeit (14 Tage) zusammen stehen lässt. Es ist eine bei 154° siedende Flüssigkeit. In höherer Temperatur bilden sich bromreichere Substitutionsproducte, die meist fest sind.

Alle drei Bibrombenzole sind bekannt, zwei von ihnen (1.2) und (1.3) sind Flüssigkeiten, das dritte (1.4) eine feste, bei 89° schmelzende Substanz.

---

*) Der Benzolrest C_6H_5 ist Phenyl genannt werden.

Monojodbenzol C_6H_5J und die jodreicheren Substitutionsproducte bilden sich, wenn man Jod und Jodsäure zugleich auf Benzol einwirken lässt. C_6H_5J ist flüssig, die anderen sind fest.

Es sind auch zwei Chlorbrombenzole C_6H_4ClBr bekannt (das eine 1.2, das andere 1.4) und ein Chlorjodbenzol C_6H_4ClJ(1.2).

Nitrobenzol $C_6H_5 . NO_2$. Setzt man Benzol zu rauchender Salpetersäure, so lange es sich löst, vermischt dann mit Wasser, so fällt ein schweres, schwach gelblich gefärbtes Oel nieder, welches Nitrobenzol ist. Es hat einen angenehmen, bittermandelartigen Geruch (wird deswegen in der Parfumerie unter dem Namen Mirbanöl verwendet), siedet bei 205°, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Durch reducirende Mittel wird die Nitrogruppe in die Amidogruppe übergeführt, das Nitrobenzol verwandelt sich in Amidobenzol (Anilin):

$$C_6H_5 . NO_2 + 3H_2 = C_6H_5 . NH_2 + 2H_2O.$$

Dinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_2$ (Stellung der NO_2 1.4). Es entsteht, wenn Benzol zu einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure gefügt wird, bildet farblose, in Wasser unlösliche, bei 86° schmelzende Nadeln.

Durch reducirende Mittel wird es erst in Nitroamidobenzol (Nitranilin) $C_6H_4 . NO_2 . NH_2$ (1.4), dann in Diamidobenzol $C_6H_4 . (NH_2)_2$ übergeführt.

Substitutionsproducte, welche Chlor, Brom und die Nitrogruppe zugleich enthalten, sind auch bekannt:

Chlornitrobenzol $C_6H_4Cl(NO_2)$. Alle drei Isomere bekannt: a) (1.2) fest, bei 83° schmelzend, b) (1.4) gleichfalls fest, bei 146° schmelzend, c) (1.3) bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, unter 15° fest.

Dinitrochlorbenzol $C_6H_3Cl(NO_2)_2$, 2 Modificationen bekannt.

Dichlornitrobenzol $C_6H_3Cl_2(NO_2)$.

Dichlordinitrobenzol $C_6H_2Cl_2(NO_2)_2$.

Trichlornitrobenzol $C_6H_2Cl_3(NO_2)$.

Tetrachlornitrobenzol $C_6HCl_4(NO_2)$.

Pentachlornitrobenzol $C_6Cl_5(NO_2)$.

In ähnlicher Weise Bromsubstitutionsproducte.

Benzolsulfosäure, $C_6H_5SO_3H$, wird durch Digeriren von Benzol mit concentrirter Schwefelsäure erhalten:

$$C_6H_6 + H_2SO_4 = C_6H_5 . SO_3H + H_2O.$$

Sie bildet zerfliessliche Krystalle, ist eine einbasische Säure, und giebt mit Basen krystallisirende Salze. Durch Salpetersäure wird sie nitrirt. Durch Phosphorchlorid wird sie in Sulfobenzolchlorid $C_6H_5 . SO_2Cl$ übergeführt, welches durch Zink und Salzsäure zu C_6H_5SH (Phenolsulfhydrat, den Mercaptanen der Fettreihe entsprechend) reducirt wird.

In den Sulfosäuren ist ja, wie oben S. 172 ausgeführt ist, der Schwefel in directer Bindung mit Kohlenstoff, daher erfolgt die Reduction in analoger Weise wie bei den Nitrokörpern:

$C_6H_5NO_2$ wird zu $C_6H_5 . NH_2$ reducirt
$C_6H_5SO_3H$ wird zu $C_6H_5 . SH$ reducirt.

Beim Erhitzen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure entsteht

Benzoldisulfosäure $C_6H_4(SO_3H)_2$, eine zweibasische Säure, und beim Erhitzen von Benzol mit Schwefelsäureanhydrid entsteht

Sulfobenzid $C_6H_5 . SO_2 . C_6H_5$, ein bei 128^0 schmelzender Körper, der keine Säure mehr ist, weil in ihm beide Hydroxyle der Schwefelsäure durch die Gruppe C_6H_5 ersetzt sind.

Hydroxylbenzol, **Phenol, Carbolsäure,** *Acidum carbolicum*, $C_6H_5(OH)$. Das Phenol ist der Hauptbestandtheil des schweren Steinkohlentheeröls und wird im Grossen daraus dargestellt. Es krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die bei 35^0 schmelzen und bei 184^0 sieden. Es besitzt einen unangenehmen, lange haftenden Geruch und brennenden, ätzenden Geschmack. Sein spec. Gew. ist 1.065. An der Luft färbt es sich allmählig roth. Seine Krystallisation wird durch die geringste Menge ihm anhaftenden Wassers verhindert. Es löst sich in 20 Theilen Wasser. Es ist sehr giftig und erzeugt, auf die Haut gebracht, Blasen. Eisenoxydlösungen werden durch Phenol intensiv violett gefärbt, und ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn wird durch Phenol im Sonnenlicht blau gefärbt. Es wird gegenwärtig in der Medizin und als Desinfectionsmittel angewendet.

Die Hydroxylderivate der aromatischen Reihe heissen Phenole, weil sie sich wesentlich von den Alkoholen der Fettkörper unterscheiden. Sie besitzen mehr säureähnliche Eigenschaften, verbinden sich leicht mit Metallen zu salzähnlichen Verbindungen; das Phenol selbst löst sich z. B. in Natronlauge auf und bildet Natriumphenylat C_6H_5ONa, es löst seinerseits Bleioxyd, um Bleiphenylat zu erzeugen $(C_6H_5O)_2Pb$. Tritt in den Benzolkern neben dem OH noch Cl, Br, J oder NO_2, so haben die entstehenden Producte völlig saure Eigenschaften, sind wahre Säuren.

Die Phenole tauschen bei Behandlung mit Phosphorchlorid oder Bromid ihr OH gegen Cl, Br etc. aus.

Sie oxydiren sich nicht zu Aldehyden und Säuren, da ja an demselben Kohlenstoff neben dem OH kein H mehr existirt.

Sie vereinigen sich mit Säureresten zu Verbindungen, welche den zusammengesetzten Aethern entsprechen. Durch Erhitzen mit Zinkstaub gehen die Phenole in die Kohlenwasserstoffe über:

$$C_6H_5OH + Zn = C_6H_6 + ZnO.$$

Es findet also dadurch eine Rückwärtssubstitution statt.

Das Phenol kann aus dem Benzol dargestellt werden 1) indem man das Benzol in Benzolsulfosäure verwandelt $C_6H_5 . SO_3H$, und dieses mit Kali schmelzt:

$$C_6H_5 . SO_3H + KHO = C_6H_5(OH) + KHSO_3$$

2) indem man das Benzol in Nitrobenzol überführt, dieses in Amidobenzol $C_6H_5NH_2$, das Amidobenzol in eine sogenannte Diazobenzolverbindung (siehe später) und endlich die Diazobenzolverbindung durch Wasser zerlegt.

Beim Erhitzen von Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure erhält man einen scharlachrothen Farbstoff, der je nach der Darstellungsweise, der Temperatur etc. eine wechselnde Zusammensetzung besitzt, und Aurin, Corallin, Rosolsäure genannt wird.

Im Phenol können die Wasserstoffatome des Benzolkerns wie im Benzol selbst ausgetauscht werden.

Durch Einleiten von Chlor erhält man:

$C_6H_4Cl(OH)$ Monochlorphenol,
$C_6H_3Cl_2(OH)$ Dichlorphenol,
$C_6H_2Cl_3(OH)$ Trichlorphenol;

durch Einleiten von Chlor bei Gegenwart von Jod, also durch Chlorjod:

$C_6HCl_4(OH)$ Tetrachlorphenol,
$C_6Cl_5(OH)$ Perchlorphenol.

Dass mit Ausnahme des letzten Productes stets mehrere Modificationen existiren können, ist einleuchtend.

In gleicher Weise wirken Brom und Jod.

Durch Salpetersäure werden Nitroproducte des Phenols erzeugt, und zwar nur die drei ersten:

$C_6H_4(NO_2)(OH)$ Mononitrophenol (2 Modificationen bekannt),
$C_6H_3(NO_2)_2(OH)$ Dinitrophenol,
$C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ Trinitrophenol.

Alle diese Nitroproducte sind krystallisirende Körper, hervorzuheben ist das

Trinitrophenol, Pikrinsäure $C_6H_2(NO_2)_3(OH)$.

Die Pikrinsäure entsteht durch die Einwirkung der Salpetersäure auf verschiedene organische Körper (Indigo, Perubalsam, Seide, Wolle), am leichtesten aus Phenol. Sie krystallisirt in blassgelben, glänzenden, geruchlosen und intensiv bitter schmeckenden Blättchen, ist in Wasser löslich, schmilzt bei 117^0 und verpufft beim raschen Erhitzen. Schwache Reductionsmittel (Schwefelammonium) verwandeln sie in Dinitroamidophenol (Pikraminsäure), stärkere Reductionsmittel (Zinn und Salzsäure) in Triamidophenol (Pikramin). Sie bildet mit Basen Salze.

Das pikrinsaure Kalium $C_6H_3(NO_2)_3OK$ ist ein in gelben Nadeln krystallisirender Körper, welcher beim Erhitzen oder durch Schlag heftig explodirt.

Die Pikrinsäure färbt Seide und Wolle gelb.

Mit Cyankalium erhitzt giebt die Pikrinsäure eine tief violettrothe Flüssigkeit. Es entsteht dabei nämlich das Kaliumsalz der Isopurpursäure $C_8H_5N_5O_5$:

$$\underset{\text{Pikrinsäure}}{C_6H_2(NO_2)_3OH} + 3KCN + 2H_2O = \underset{\text{Isopurpursaures Kalium.}}{C_8H_4KN_5O_5} + CO_2 + NH_3 + 2KHO.$$

Es giebt auch Derivate des Phenols, welche Chlor oder Brom oder Jod und die Nitrogruppe zugleich enthalten:

z. B. Monochlornitrophenol $C_6H_3Cl(NO_2)(OH)$ etc.

Phenolmethyläther, Anisol $C_6H_5-O-CH_3$, entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Phenolkalium:

$$C_6H_5OK + CH_3J = C_6H_5O . CH_3 + KJ,$$

oder durch Destillation von Phenolkalium mit methylschwefelsaurem Kalium:

$$C_6H_5OK + CH_3 . KSO_4 = C_6H_5O . CH_3 + K_2SO_4,$$

in beiden Reactionen analog der Entstehung gewöhnlicher Aether der Fettkörper.

Es ist eine farblose, angenehm riechende, bei 152° siedende und in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Durch Chlor, Brom, Jod wird der Benzolkern chlorirt etc., durch Salpetersäure nitrirt. Man kennt Mono-, Di- und Tribromanisol, Mono-, Di- und Trinitroanisol.

Phenoläthyläther, Phenetol $C_6H_5 . O . C_2H_5$, in analoger Weise dargestellt, siedet bei 172°.

Endlich ist der Phenyläther selbst $C_6H_5-O-C_6H_5$ zu erwähnen, der durch trockene Destillation des benzoësauren Kupfers dargestellt wird. Er ist eine angenehm riechende, bei 28° schmelzende, und bei 246° siedende feste Masse.

Phenolsulfosäure $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}SO_3H.\\OH\end{matrix}\right.$ Beim Vermischen von Phenol mit concentrirter Schwefelsäure entstehen zwei isomere Phenolsulfosäuren, beide einbasische Säuren, welche gut krystallisirende Salze bilden.

Von den Salzen erwähnen wir das Phenolsulfosaure Zink, *Zincum sulfophenylicum*, $(C_6H_5SO_4)_2Zn + 7H_2O$, durch Auflösen von Zinkoxyd in der Säure zu erhalten, krystallisirt in farblosen rhombischen Säulen, ist leicht in Wasser und Alkohol löslich und dient als Aetz- und Desinfectionsmittel.

Erwärmt man Phenol mit rauchender Schwefelsäure, so bildet sich Phenoldisulfosäure $C_6H_3(SO_3H)_2(OH)$, welche zweibasisch ist.

Digerirt man Phenol mit Phosphorpentasulfid, so erhält man

Phenolsulfhydrat C_6H_5SH:

$$5C_6H_5OH + P_2S_5 = 5C_6H_5SH + P_2O_5.$$

Es ist ein farbloses, widerlich riechendes, bei 165° siedendes Oel, welches auch indirect durch Reduction der

Benzolsulfosäure erhalten werden kann. Es ist in Wasser unlöslich. Durch den Sauerstoff der Luft geht es in Benzolbisulfid über $(C_6H_5)_2S_2$:

$$2C_6H_5(SH) + O = (C_6H_5)_2S_2 + H_2O.$$

Auch das Benzolsulfid $(C_6H_5)_2S$ ist bekannt.

Analoge Verbindungen aus der Reihe der Fettkörper haben wir oben erwähnt, z. B.

Aethylmercaptan C_2H_5SH,	Phenolsulfhydrat C_6H_5SH.
Aethylsulfid $C_2H_5{-}S{-}C_2H_5$,	Benzolsulfid $C_6H_5{-}S{-}C_6H_5$.
Aethylbisulfid $C_2H_5{-}S{-}S{-}C_2H_5$	Benzolbisulfid $C_6H_5{-}S{-}S{-}C_6H_5$

(vergl. S. 89).

Der Theorie nach giebt es drei Dihydroxylderivate des Benzols, und zwar $C_6H_4(OH)_2$ (1.2), (1.3) und (1.4). Alle drei sind bekannt. Sie heissen: Hydrochinon $C_6H_4\langle{}^{1OH}_{2OH}$, Brenzcatechin $C_6H_4\langle{}^{1OH}_{3OH}$ und Resorcin $C_6H_4\langle{}^{1OH}_{4OH}$.

Da die zweifach substituirten Benzole am Besten untersucht sind, und alle drei theoretisch möglichen Isomeren bereits vielfach bekannt sind, so hat man diejenigen Körper, welche die beiden substituirenden Elemente in der Stellung 1.2 besitzen, Orthokörper, die, welche dieselben in der Stellung 1.3 haben, Metakörper, die letzten endlich Parakörper genannt. Es ist also das Hydrochinon Orthodihydroxylbenzol, das Brenzcatechin Metadihydroxylbenzol und das Resorcin das Paradihydroxylbenzol.

Hydrochinon $C_6H_4(OH)_2$. Es wird aus dem Chinon $C_6H_4O_2$ durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid dargestellt:

$$C_6H_4O_2 + H_2 = C_6H_6O_2 = C_6H_4(OH)_2.$$

Es bildet in Wasser lösliche, bei 177° schmelzende, rhombische Säulen, und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Durch den Sauerstoff der Luft und durch alle Oxydationsmittel geht es in Chinon über.

Brenzcatechin $C_6H_4(OH)_2$ wird aus dem Catechin durch schnelle Erhitzung desselben dargestellt. Es bildet quadratische Säulen, die bei 112° schmelzen und bei 240° sieden.

Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ gewinnt man durch Schmelzen von Galbanumharz mit Kaliumhydrat. Es krystallisirt in Tafeln, schmilzt bei 99° und siedet bei 271°. An der Luft wird es roth.

Chinon $C_6H_4O_2$. Im Chinon, welches der Typus einer ganzen Klasse von Verbindungen ist, sind entweder die beiden Sauerstoffe mit je einer Affinität für zwei H in den Benzolring eingetreten, während sie ihre zweite Affinität unter sich ausgleichen (a), oder die beiden Sauerstoffatome haften mit beiden Affinitäten am Kohlenstoff des Benzolringes, und es ist eine doppelte Bindung desselben zur einfachen gelöst (b). In letzterem Falle sind sie demnach gleichsam Doppelketone:

```
     H                       H
     C                       C
   //  \                   //  \
 HC     C–O              HC     C=O
 |      ‖  |     oder    |      |
 HC     C–O              HC     C=O
   \\  /                   \\  /
     C                       C
     H                       H
     a.                      b.
```

Das Chinon entsteht aus dem Hydrochinon durch Oxydation, auch aus allen den Körpern, aus welchen Hydrochinon entsteht. Man stellt es aus Chinasäure dar. Es bildet goldgelbe, bei 116° schmelzende Krystalle, löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in kochendem, und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Es ist giftig und färbt die Haut braun. Durch Oxydationsmittel wird es vollständig zerstört (es entsteht Oxalsäure). Durch Reductionsmittel wird es in Hydrochinon übergeführt.

Durch Chlor wird es in gechlortes Chinon verwandelt. Man kennt:

Monochlorchinon $C_6H_3ClO_2$,
Dichlorchinon $C_6H_2Cl_2O_2$,
Trichlorchinon $C_6HCl_3O_2$,
Tetrachlorchinon $C_6Cl_4O_2$.

Das Tetrachlorchinon oder Chloranil $C_6Cl_4O_2$ entsteht aus den verschiedensten aromatischen Verbindungen beim Behandeln mit Kaliumchlorat $KClO_3$. Es wird ge-

wöhnlich aus Phenol dargestellt. Es bildet gelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol schwer lösliche Schuppen, die erst in sehr hoher Temperatur schmelzen. Durch schweflige Säure kann man alle gechlorten Chinone in gechlorte Hydrochinone verwandeln.

Im Chloranil können 2Cl durch Hydroxyle und durch Amide ersetzt werden.

Chloranilsäure $C_6Cl_2(OH)_2O_2$ oder $C_6H_2Cl_2O_4$. Es entsteht, wenn Chloranil mit Kalilauge erwärmt wird:

$$C_6Cl_4O_2 + 2KHO = C_6Cl_2(OH)_2O_2 + 2KCl.$$

Die Chloranilsäure bildet rothe Krystalle und ist zweibasisch.

Chloranilamid $C_6Cl_2(NH_2)_2O_2$ oder $C_6H_4Cl_2N_2O_2$, entsteht, wenn alkoholisches Ammoniak auf Chloranil einwirkt:

$$C_6Cl_4O_2 + 4NH_3 = C_6Cl_2(NH_2)_2O_2 + 2NH_4Cl.$$

Rothbraune Nadeln, die mit Kali behandelt Ammoniak und Chloranilsäure liefern.

Auch Bromsubstitutionsproducte des Chinons sind dargestellt worden, sie gleichen den gechlorten Chinonen.

Chinon vereinigt sich auch mit Hydrochinon zu einem Zwischenproduct: grünes Hydrochinon oder Chinhydron $C_6H_4O_2 + C_6H_6O_2$. Es bildet glänzend grüne Nadeln und kann sowohl in Chinon als auch in Hydrochinon übergeführt werden.

Von den drei theoretisch möglichen Trihydroxylderivaten des Benzols sind nur zwei bekannt, doch noch nicht mit Sicherheit festgestellt, in welcher Stellung die drei Hydroxyle sich in ihnen befinden.

Es sind das die Pyrogallussäure und das Phloroglucin.

Pyrogallussäure $C_6H_3(OH)_3$ oder $C_6H_6O_3$ entsteht durch Erhitzen von Gallussäure:

$$C_6H_2(OH)_3 . COOH = C_6H_3(OH)_3 + CO_2,$$

und bildet weisse, glänzende Blättchen von bitterem Geschmack, welche bei 115° schmelzen. Sie hat keine eigentlich sauren Eigenschaften, doch verbindet sie sich mit Metallen zu salzartigen Verbindungen. Sie ist leicht in Wasser löslich, ihre wässerige Lösung absorbirt, namentlich wenn Alkali zugegen ist, mit Begierde den Sauerstoff der Luft. Sie wirkt daher stark reducirend. Die Endproducte, welche aus ihr bei der Aufnahme von Sauerstoff entstehen, sind Oxalsäure und

Essigsäure. Sie färbt Eisenoxydulsalze indigblau, Eisenoxydsalze tief grün. Durch Erhitzen mit Zinkstaub geht die Pyrogallussäure in Benzol über:

$$C_6H_3(OH)_3 + 3\,Zn = C_6H_6 + 3\,ZnO.$$

Ihre mit Kalilauge versetzte Lösung wird benutzt, um aus Gasgemengen den Sauerstoff zu entfernen (eudiometrische Analyse). Sie findet in der Photographie Anwendung.

Phloroglucin $C_6H_3(OH)_3$, nur als Spaltungsproduct aus complicirt zusammengesetzten Körpern erhalten. Es bildet grosse, farblose, süss schmeckende Krystalle, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Es schmilzt bei 220^0 und reducirt alkalische Kupferlösung wie Traubenzucker. Es ist ein Brom- und ein Nitrosubstitutionsproduct von ihm bekannt.

Weitere Hydroxyl-Substitutionsproducte des Benzols sind noch nicht bekannt.

Unter den Amidoderivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe nimmt das Amidobenzol den ersten Rang ein, theils weil aus ihm eine ausserordentlich grosse Anzahl von neuen Stoffen dargestellt worden ist, namentlich aber, weil es das Material zur Erzeugung einer Reihe gewerblich sehr wichtiger Farbstoffe liefert.

Amidobenzol, **Anilin** $C_6H_5.NH_2$ oder C_6H_7N. Das Anilin entsteht, wie alle Amidoderivate der aromatischen Reihe, durch Reduction des entsprechenden Nitrokörpers. Die Reductionsmittel, deren man sich zur Amidirung der Nitrokörper im Allgemeinen, also auch des Nitrobenzols, bedient, sind: alkoholisches Schwefelammonium, wobei der Schwefelwasserstoff die reducirende Substanz ist, und Bildung von freiem Schwefel stattfindet, dann Zink und Salzsäure, Zinn und Salzsäure, Eisenfeilspähne und Essigsäure, endlich Zinkstaub und Wasser.

Das Anilin entsteht aus sehr vielen aromatischen Körpern, z. B. aus Indigo bei der trockenen Destillation, ferner beim Glühen von Knochen und Steinkohlen (es findet sich daher im Steinkohlentheer). Im Grossen wird es stets aus

Nitrobenzol durch Reduction (Eisenfeile und Essigsäure oder Zinkstaub und Wasser) dargestellt:

$$C_6H_5NO_2 + 3H_2 = C_6H_5 . NH_2 + 2H_2O.$$

Das Anilin kann nicht (analog dem Aethylamin aus Aethylchlorid) aus Monochlorbenzol durch Digestion desselben mit alkoholischem Ammoniak erhalten werden.

Es ist eine schwach gelblich gefärbte, stark lichtbrechende, ölartige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, etwas schwerer als Wasser (spec. Gew. 1.02), die bei 185^0 siedet. Bei längerem Stehen färbt es sich durch Einwirkung von Luft und Licht braun.

Die geringsten Spuren von Anilin werden dadurch erkannt, dass sie mit Chlorkalk eine tiefviolette Färbung, die schnell in schmutzigroth übergeht, erzeugen.

(Die Anilinfarben werden später besprochen werden.)

Das Anilin hat basische Eigenschaften, verbindet sich also mit Säuren zu Salzen, von welchen das salzsaure, schwefelsaure, salpetersaure und oxalsaure Anilin zu erwähnen sind. Es verbindet sich ferner mit manchen Salzen zu eigenthümlichen Verbindungen, z. B. $ZnCl_2 . 2C_6H_7N$.

Vom Anilin giebt es drei verschiedene Arten von Abkömmlingen, je nachdem der Wasserstoff des Benzolkerns durch andere Elemente oder Atomgruppen ersetzt wird, oder der Wasserstoff des Amids, oder endlich die Substitution sowohl im Benzolkern wie im Amid statthat.

Durch Chlor, Brom, Jod werden Chlor-, Brom- und Jodderivate des Anilins, durch concentrirte Schwefelsäure Sulfoderivate, durch Salpetersäure Nitroderivate erzeugt, bei denen die Substituirung im Benzolkern erfolgt.

Durch die Chloride etc. der Fettkörper entstehen Derivate des Anilins, in welchen der Amidwasserstoff vertreten ist.

Digerirt man Anilin mit Jodmethyl, Jodäthyl etc., so erhält man Methylanilin, Dimethylanilin, Aethylanilin, Diäthylanilin (secundäre und tertiäre Aniline):

$$C_6H_5 . NH_2 + CH_3J = C_6H_5 . NH(CH_3) . HJ$$
$$C_6H_5 . NH(CH_3) + CH_3J = C_6H_5 . N(CH_3)_2 . HJ$$

auch die Ammoniumverbindungen $C_6H_5 . N . (CH_3)_3J$ und $C_6H_5 . N . (CH_3)_3OH$ sind bekannt.

Statt des Jodmethyls, Jodäthyls etc. kann man sich auch der Alkohole bedienen, welche bei hoher Temperatur mit dem salzsauren Anilin chlorwasserstoffsaures Methylanilin, Dimethylanilin, Aethylanilin, Diäthylanilin etc. erzeugen.

$$C_6H_5 . NH_2 . HCl + CH_3OH = C_6H_5NH(CH_3) . HCl + H_2O$$
$$C_6H_5 . NH_2 . HCl = 2CH_3OH = C_6H_5N(CH_3)_2 . HCl + 2H_2O.$$

Alle Aniline, welche einen oder beide Amidowasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffreste vertreten haben, sind dem Anilin ähnliche Flüssigkeiten, welche, da sie basischen Charakter besitzen, mit Säuren krystallisirende Salze bilden.

Werden diese secundären und tertiären Aniline längere Zeit in geschlossenen Gefässen auf 300° erhitzt, so verwandeln sie sich in primäre Basen, indem das Methyl der Amidogruppe mit einem Wasserstoff des Benzolkerns den Platz tauscht:

$C_6H_5NHCH_3$ (Methylanilin) giebt $C_6H_4(CH_3)NH_2$ (Toluidin)

$C_6H_5N(CH_3)_2$ (Dimethylanilin) giebt $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$. (Xylidin)

Durch diese Reaction ist es gelungen, im Anilin nach und nach allen Wasserstoff des Benzolkerns durch Kohlenwasserstoffreste zu ersetzen.

Ebenso wie die beiden H des Amids im Anilin nach einander durch einwerthige Kohlenwasserstoffreste ersetzt werden können, können sie auch durch zweiwerthige Reste ersetzt werden, nur dass je 2H in zwei Anilinmolecülen oder in einem durch eine zweiwerthige Gruppe ausgetauscht werden, so entstehen z. B.

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5 . NH)\\(C_6H_5 . NH)\end{matrix}\right> C_2H_4 \text{ oder } \begin{matrix}CH_2-NH-C_6H_5\\|\\CH_2-NH-C_6H_5\end{matrix}$$ Aethylendiphenyldiamin,

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_2H_4)_2\end{matrix}\right\} N_2 \text{ oder } \begin{matrix}CH_2-N(C_6H_5)-CH_2\\|\qquad\qquad|\\CH_2-N(C_6H_5)-CH_2\end{matrix}$$ Diäthylendiphenyldiamin und

$$C_6H_5 . N . (C_2H_4) \text{ oder } \left.\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\right> N-C_6H_5$$ Aethylenphenylamin.

Im ersten Falle sind zwei H in zwei Anilinmolecülen durch ein Aethylen, im zweiten vier H in zwei Anilinmolecülen durch zwei Aethylen, im dritten zwei H in einem Anilinmolecüle durch ein Aethylen vertreten. Sie entstehen alle durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Anilin.

Auch die mit dem Aethylen $CH_2{=}CH_2$ isomere Gruppe $CH_3{-}CH{=}$ Aethyliden hat man in das Anilin eingeführt und Körper wie:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 \text{ oder } CH_3{-}CH\left\langle\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{matrix}\right. \text{ Aethylidendiphenyldiamin,}$$

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\(C_2H_4)_2\end{matrix}\right\}N_2 \text{ oder } CH_3{-}CH\left\langle\begin{matrix}N(C_6H_5)\\N(C_6H_5)\end{matrix}\right\rangle CH{-}CH_3$$

Diäthylidendiphenyldiamin erhalten, welche durch Einwirkung von Aldehyd auf Anilin entstehen. Die Isomerie beider Reihen tritt durch die Structurformeln klar hervor. In dem einen Falle (bei den Aethylenverbindungen) ist jeder der beiden Kohlenstoffe des C_2H_4 mit N verbunden, im anderen Falle nur der eine von beiden mit zwei N.

Ferner kann man auch dreiwerthige Kohlenwasserstoffreste in das Anilin einführen, z. B. $CH{\equiv}$ durch Einwirkung des Chloroforms auf Anilin. Hierbei müssen wenigstens zwei Anilinmolecüle in Action treten. So hat man:

$$\left.\begin{matrix}CH\\(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2 \text{ oder } CH\left\langle\begin{matrix}{=}N{-}C_6H_5\\NH{-}C_6H_5\end{matrix}\right. \text{ Methenyldiphenyldiamin erhalten.}$$

Ebenso ist

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\(C_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2 \text{ oder } CH_3{-}C\left\langle\begin{matrix}{=}N{-}C_6H_5\\NH{-}C_6H_5\end{matrix}\right. \text{ Aethenyldiphenyldiamin etc. be-}$$

kannt. Alle diese Körper besitzen die Fähigkeit, je nachdem ein oder zwei Anilinreste in ihnen enthalten sind, sich mit einem oder mit zwei Molecülen Säure zu Salzen zu vereinigen.

Endlich hat man den Amidowasserstoff durch Säurereste ersetzt; diese Körper heissen Anilide!

Formanilid $C_6H_5.NH(CHO)$; CHO ist der einwerthige Rest der Ameisensäure.

Es wird dargestellt durch Erhitzen von oxalsaurem Anilin:

$$(C_6H_5NH_2)_2C_2H_2O_4 = C_6H_5NH(CHO) + C_6H_5NH_2 + CO_2 + H_2O$$

Acetanilid $C_6H_5NH(C_2H_3O)$, erhalten durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Anilin.

Ferner durch einen zweiwerthigen Säurerest einer zweibasischen Säure, z. B. aus der hypothetischen Kohlensäure

$$CO\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. \text{ durch den Rest } CO\langle$$

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5NH\\C_6H_5NH\end{matrix}\right\rangle CO \text{ Carbanilid}$$

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5NH\\NH_2\end{matrix}\right\rangle CO \text{ Carbanilamid.}$$

Beide sind Harnstoffe, in denen ein oder zwei H durch den Benzolrest vertreten sind. Denn, wie bereits oben (S. 44) auseinandergesetzt worden ist, können ein oder zwei Wasserstoffatome im Harnstoff durch Kohlenwasserstoffreste ausgetauscht werden, z. B.:

$CO\langle^{NHC_2H_5}_{NH_2}$ Aethylharnstoff

$CO\langle^{NH(C_2H_5)}_{NH(C_2H_5)}$ Diäthylharnstoff.

Also ist:

$CO\langle^{NH(C_6H_5)}_{NH_2}$ (Carbanilamid) Phenylharnstoff,

$CO\langle^{NH(C_6H_5)}_{NH(C_6H_5)}$ (Carbanilid) Diphenylharnstoff,

Ihnen entsprechen, von der hypothetischen Sulfokohlensäure:

$$CS\langle^{SH}_{SH}$$

durch Vertretung der SH durch $NH(C_6H_5)$, den Anilinrest, oder auch vom geschwefelten Harnstoff:

$$CS\langle^{NH_2}_{NH_2}$$

durch Vertretung des Wasserstoffs sich herleitend:

$^{C_6H_5NH}_{C_6H_5NH}\rangle CS$ Sulfocarbanilid, Diphenylsulfoharnstoff,

$^{C_6H_5NH}_{NH_2}\rangle CS$ Sulfocarbanilamid, Phenylsulfoharnstoff.

Ferner solche, bei denen der zweiwerthige Säurerest beide Amidwasserstoffe in einem Anilin ersetzt:

$C_6H_5.N.CO$ Carbanil
$C_6H_5.N.CS$ Sulfocarbanil.

Diese beiden Körper sind aber nichts anderes als der Cyansäureäther des Phenyls und das Senföl des Phenyls:

$CO.N.CH_3$ Cyansäure-Methyläther
$CO.N.C_6H_5$ Cyansäure-Phenyläther
$CS.N.CH_3$ Methylsenföl
$CS.N.C_6H_5$ Phenylsenföl.

Endlich kann auch der einwerthige Rest einer zweibasischen Säure ein Atom des Amidwasserstoffs ersetzen:

$$CO\left\langle\begin{matrix}NH(C_6H_5)\\OH\end{matrix}\right.$$ Carbanilsäure.

Wir werden noch viele ähnliche Anilide kennen lernen. Sie entstehen alle beim Erhitzen der entsprechenden Anilinsalze durch Austritt der Elemente des Wassers, oder des Schwefelwasserstoffs:

$$\underset{\text{Essigsaures Anilin}}{C_6H_5NH_2 . C_2H_4O_2} = \underset{\text{Acetanilid}}{C_6H_5NH . (C_2H_3O)} + H_2O$$

Jedoch können diese Anilide durch Aufnahme der Elemente des Wassers wieder in Anilinsalze übergehen. Bei einigen derselben sind besondere Darstellungsmethoden bekannt, die wir bei jedem derselben erwähnen werden.

Carbanilid (Diphenylharnstoff) $\begin{matrix}C_6H_5NH\\C_6H_5NH\end{matrix}\Big\rangle CO$ und Carbanilamid (Monophenylharnstoff): $\begin{matrix}C_6H_5NH\\NH_2\end{matrix}\Big\rangle CO$ entstehen, wenn Anilin mit Harnstoff erhitzt wird:

$$\begin{matrix}C_6H_5NH_2\\C_6H_5NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\Big\rangle CO = \begin{matrix}C_6H_5NH\\C_6H_5NH\end{matrix}\Big\rangle CO + 2NH_3$$

$$C_6H_5NH_2 + \begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\Big\rangle CO = \begin{matrix}C_6H_5NH\\NH_2\end{matrix}\Big\rangle CO + NH_3,$$

oder wenn Kaliumcyanat mit schwefelsaurem Anilin gekocht wird:

$$2KCON + (C_6H_5 . NH_2)_2 . H_2SO_4 = 2CO\left\langle\begin{matrix}NH . C_6H_5\\NH_2\end{matrix}\right. + K_2SO_4$$

$$2KCON + 2[(C_6H_5 . NH_2)_2 . H_2SO_4] = 2CO\left\langle\begin{matrix}NH . C_6H_5\\NH . C_6H_5\end{matrix}\right. + K_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4.$$

Nach letzterer Reaction bilden sich also die beiden substituirten Harnstoffe in derselben Weise, wie der Harnstoff selbst. Dieser entsteht bekanntlich beim Kochen von Kaliumcyanat und Ammoniumsulfat (s. S. 43). Wird das Ammoniumsulfat mit dem Anilinsulfat vertauscht, d. h. mit dem phenylirten Ammoniumsulfat, so entsteht der phenylirte Harnstoff.

Beide sind in Nadeln krystallirende feste Körper.

Das Carbanil (Cyansäurephenyläther) $CONC_6H_5$ entsteht aus dem Phenylsenföl. Es ist eine heftig riechende Flüssigkeit.

Sulfocarbanilid $\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix}\!\!>\!CS$ entsteht beim Digeriren von Anilin mit Schwefelkohlenstoff:

$$\begin{matrix} C_6H_5NH_2 \\ C_6H_5NH_2 \end{matrix} + CS_2 = \begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix}\!\!>\!CS + H_2S.$$

Es ist ein in Blättern krystallisirender Körper, welcher mit Quecksilberoxyd digerirt, den Schwefel gegen Sauerstoff austauscht und Carbanilid bildet, mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt Sulfocarbanil liefert:

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix}\!\!>\!CS = C_6H_5NCS + C_6H_5NH_2.$$

Mit Ammoniak und Bleioxyd digerirt, wird der Schwefel des Sulfocarbanilids durch die Gruppe NH ersetzt, es wird also ein substituirtes Guanidin erzeugt:

$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix}\!\!>\!C(NH)$ Diphenylguanidin.

Wird das Sulfocarbanilid dagegen mit Anilin und Bleioxyd digerirt, so wird der Schwefel durch die zweiwerthige Gruppe $C_6H_5{-}N{=}$ ausgetauscht, also:

$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix}\!\!>\!CNC_6H_5$ Triphenylguanidin

gebildet.

Sulfocarbanil oder Phenylsenföl, C_6H_5NCS, ist eine farblose, dem Senföl ähnlich riechende Flüssigkeit, die auch in ihren Reactionen sich den Senfölen analog verhält.

In gleicher Weise sind Anilide bekannt, welche die Reste der Oxalsäure, der Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure etc. enthalten.

Endlich kann der Amidwasserstoff durch den Benzolrest selbst vertreten sein. So hat man durch Destillation von Anilinblau (s. später) die Verbindung:

$\begin{matrix} C_6H_5 \diagdown \\ C_6H_5 {-} N \\ H \diagup \end{matrix}$ Diphenylamin

erhalten, welches basische Eigenschaften besitzt, sich also mit Säuren zu Salzen vereinigt.

Der Wasserstoff des **Benzolkerns** im Anilin kann natürlich mit Leichtigkeit durch alle Elemente und Atom-

gruppen substituirt werden, welche in das Benzol selbst eintreten. Wir stehen hier wieder stets mehreren Isomeren gegenüber, je nachdem die substituirenden Atome oder Gruppen neben das Amid sich lagern, oder durch ein H, oder durch zwei H davon getrennt sind.

Bekannt sind:

Chloranilin. zwei Isomere, $C_6H_4ClNH_2$
Bromanilin, drei Isomere, $C_6H_4BrNH_2$
Jodanilin, zwei Isomere, $C_6H_4JNH_2$
Nitranilin, zwei Isomere, $C_6H_4(NO_2)NH_2$
Dichloranilin $C_6H_3Cl_2NH_2$
Dibromanilin $C_6H_3Br_2NH_2$
Dinitranilin $C_6H_3(NO_2)_2NH_2$
Trichloranilin $C_6H_2Cl_3NH_2$
Tribromanilin $C_6H_2Br_3NH_2$
Trinitranilin $C_6H_2(NO_2)_3NH_2$.

In diesen substituirten Anilinen kann der Wasserstoff des Amids auch noch substituirt werden, z. B. Chloracetanilid etc.

Wenn im Benzol zwei H durch die Amidogruppen ersetzt sind, so sind ebenfalls drei isomere Verbindungen möglich, welche unter dem Namen

Diamidobenzol oder Phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$ bekannt sind. Sie besitzen alle basische Eigenschaften und verbinden sich mit zwei einbasischen oder einer zweibasischen Säure zu Salzen. In ihnen ist sowohl der Amidwasserstoff als auch der Benzolwasserstoff vertretbar.

Höher amidirtes Benzol ist mit Sicherheit nicht bekannt.

Zwischen dem Nitrobenzol und dem Amidobenzol steht eine Reihe von Körpern, die sowohl durch theilweise Reduction des Nitrobenzols, als auch durch Oxydation des Amidobenzols entstehen.

Es sind, wenn wir vom Nitrobenzol ausgehen:

$\frac{C_6H_5NO_2}{C_6H_5NO_2}$	Nitrobenzol
$\begin{cases} C_6H_5{-}N \\ C_6H_5{-}N \end{cases}\!\!>O$	Azoxybenzol
$\begin{cases} C_6H_5{-}N \\ \quad\; \Vert \\ C_6H_5{-}N \end{cases}$	Azobenzol
$\begin{cases} C_6H_5{-}NH \\ \quad\; \vert \\ C_6H_5{-}NH \end{cases}$	Hydrazobenzol
$\frac{C_6H_5{-}NH_2}{C_6H_5{-}NH_2}$	Amidobenzol, Anilin.

Diese intermediären Verbindungen werden Azoverbindungen*) genannt. In den Azoverbindungen sind also zwei Benzolreste durch zwei Stickstoffatome mit einander verkettet.

Das Azoxybenzol $\begin{matrix} C_6H_5{-}N \\ C_6H_5{-}N \end{matrix}\!>O$ oder $C_{12}H_{10}N_2O$ entsteht, wenn man Nitrobenzol mit alkoholischem Kali kocht. Es krystallisirt in glänzenden Nadeln, erzeugt mit Salpetersäure Nitroproducte, und wird durch Reduction in Azobenzol und Hydrazobenzol übergeführt.

Azobenzol $C_6H_5{-}N{=}N{-}C_6H_5$ oder $C_{12}H_{10}N_2$, entsteht durch Destillation von Nitrobenzol mit alkoholischem Kali. Es ist eine in grossen gelbrothen Blättchen krystallisirende Substanz, welche mit Salpetersäure Nitroproducte liefert.

Hydrazobenzol $C_6H_5{-}NH{-}NH{-}C_6H_5$ oder $C_{12}H_{12}N_2$, entsteht durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Azobenzol. Es krystallisirt in farblosen Tafeln. Durch Oxydationsmittel geht es wieder in Azobenzol über, durch Reductionsmittel in Anilin. Durch Säuren geht es sofort in eine mit ihm isomere Substanz, in Benzidin über $\begin{matrix} C_6H_4{-}NH_2 \\ \vert \\ C_6H_4{-}NH_2 \end{matrix}$, welches auch aus Dinitrodiphenyl $\begin{matrix} C_6H_4{-}NO_2 \\ \vert \\ C_6H_4{-}NO_2 \end{matrix}$ durch Reduc-

*) Der Stickstoff wurde bekanntlich von Lavoisier Azote genannt, von welchem Worte die beiden Silben Azo hergeleitet sind.

tion mittelst Schwefelammonium entsteht. Dieses ist ein in silberglänzenden Blättchen krystallisirender Körper mit stark basischen Eigenschaften.

Aehnlich dem Azobenzol constituirt ist eine grosse Anzahl von Verbindungen, in welchen mit dem Benzolrest C_6H_5 zwei durch doppelte Bindung unter sich vereinigte Stickstoffatome zusammenhängen: $C_6H_5{-}N{=}N{-}$, die sog. Diazoverbindungen. Das Azobenzol wäre dann nur ein besonderer Fall in dieser Verbindungsklasse, in ihm ist die freie Affinität am zweiten Stickstoff durch den Benzolrest gesättigt.

Leitet man in eine alkoholische Lösung von Anilin salpetrige Säure, so entsteht zuerst Diazoamidobenzol $C_6H_5{-}N{=}N{-}NH . C_6H_5$, bei weiterer Einwirkung oder bei Anwendung von salpetersaurem Anilin entsteht salpetersaures Diazobenzol $C_6H_5{-}N{=}N{-}NO_3$.

$$2C_6H_5NH_2 + HNO_2 = C_6H_5{-}N{=}N{-}NHC_6H_5 + 2H_2O$$
$$C_6H_5NH_2 . HNO_3 + HNO_2 = C_6H_5{-}N{=}N{-}NO_3 + 2H_2O.$$

Es werden also durch die Einwirkung der salpetrigen Säure beide Amidwasserstoffe eines Anilinmolecüls durch zwei Affinitäten eines Stickstoffatoms ersetzt, während die dritte Affinität des Stickstoffs frei bleibt.

Ebenso wie das Anilin selbst, bilden auch die substituirten Aniline, Chloranilin etc. unter dem Einfluss der salpetrigen Säure Diazoverbindungen.

Alle Diazoverbindungen werden durch Kochen mit Wasser zersetzt. Unter Entweichen des Stickstoffs bildet sich Phenol oder ein Substitutionsproduct desselben:

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}NO_3 + H_2O = C_6H_5OH + N_2 + HNO_3.$$

Ebenso wie aus den nitrirten Benzolen durch Reduction die Amidoderivate dargestellt werden, so kann das einfach, zweifach und dreifach nitrirte Phenol in die entsprechenden Amidokörper übergeführt werden:

Mononitrophenol $C_6H_4(NO_2)OH$ in
  Amidophenol $C_6H_4(NH_2)OH$,
Dinitrophenol $C_6H_3(NO_2)_2OH$ in
  Amidonitrophenol $C_6H_3(NO_2)(NH_2)OH$
  und Diamidophenol $C_6H_3(NH_2)_2OH$,

Trinitrophenol (Pikrinsäure) $C_6H_2(NO_2)_3OH$ in
Dinitroamidophenol (Pikraminsäure) $C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)OH$
und Triamidophenol (Pikramin) $C_6H_2(NH_2)_3OH$.

Wie von den Fettkörpern zwei Cyanide bekannt sind, von denen das eine den Kohlenstoff des Cyans, das andere den Stickstoff desselben am Kohlenstoff des Fettkörperrestes gebunden hält, so leiten sich auch vom Benzol zwei Cyanderivate her, Cyanbenzol oder Benzonitril $C_6H_5{}^-CN$ und Isocyanbenzol $C_6H_5{}^-NC$. Das Cyanbenzol wird durch Destillation des Benzamids (s. später) mit Phosphorsäureanhydrid erhalten, daher sein Name Benzonitril:

$$C_6H_5CONH_2 = C_6H_5CN + H_2O.$$

Es entsteht auch durch Erhitzen von Benzoësäure C_6H_5COOH mit Sulfocyankalium:

$$1)\ \underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5CO_2H} + \underset{\text{Sulfocyankalium}}{KCNS} = \underset{\text{Benzoësaur. Kalium}}{C_6H_5CO_2K} + \underset{\text{Sulfocyansäure}}{HCNS}$$

$$2)\ C_6H_5CO_2H + HCNS = \underset{\text{Benzonitril}}{C_6H_5CN} + H_2S + CO_2$$

Beim Erhitzen mit Alkalien verwandelt es sich unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Carboxylbenzol (Benzoësäure) und Ammoniak:

$$C_6H_5{}^-CN + 2H_2O = C_6H_5{}^-COOH + NH_3.$$

Es ist eine nach bitteren Mandeln riechende, bei 191° siedende, farblose Flüssigkeit, die durch Salpetersäure nitrirt werden kann.

Das Isocyanbenzol $C_6H_5.NC$ wird dargestellt durch Digeriren von Anilin mit Chloroform unter Zusatz von Kaliumhydrat:

$$C_6H_5NH_2 + CCl_3H = C_6H_5{}^-NC + 3HCl.$$

Das Kaliumhydrat dient nur zur Beschleunigung der Reaction. Durch Säuren wird es unter Aufnahme der Elemente des Wassers zersetzt zu Anilin und Ameisensäure:

$$C_6H_5NC + 2H_2O = C_6H_5NH_2 + CH_2O_2.$$

Es ist eine höchst widerlich riechende, bei 160° unter theilweiser Zersetzung siedende farblose Flüssigkeit.

Toluol.

Wir haben bis jetzt diejenigen Derivate des Benzols kennen gelernt, in denen der Wasserstoff des Benzolkerns durch Halogene oder durch Atomgruppen, welche Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff enthalten, ersetzt war.

Endlich gelangen wir zu derjenigen Art von Substitution im Benzol, durch welche die Reihen der aromatischen Körper ebenso wie die der fetten Körper aufgebaut werden, zur Substituirung von Kohlenwasserstoffresten, eines Methyls oder eines einwerthigen Abkömmlings des Methyls, für je ein Wasserstoffatom des Benzols. Betrachten wir zuerst die zwei einfachsten Fälle, diejenigen nämlich, wo an die Stelle eines H ein Methyl CH_3 und ein Aethyl C_2H_5 in den Benzolkern eingetreten sind: $C_6H_5{}^-CH_3$ und $C_6H_5{}^-C_2H_5$.

In diesen Verbindungen haben wir die beiden Hauptgattungen der organischen Verbindung, die Fettkörper und die aromatischen Stoffe, zu gleicher Zeit vertreten. Alle Derivate, welche durch Substitution für den Wasserstoff im Benzolreste selbst entstehen, werden die Charaktere der aromatischen Körper besitzen, sie werden wahre Homologe der entsprechenden Benzolderivate sein. Dagegen werden alle Derivate, welche durch Substitution für den Wasserstoff des Methyls oder Aethyls entstehen, die charakteristischen Eigenschaften der Fettkörper an sich tragen, sie werden aromatische Körper nur insofern sein, als in ihnen der Benzolrest mit seinen leicht zu substituirenden Wasserstoffatomen noch vorhanden ist. Wir wollen gleich Beispiele anführen. Im Methylbenzol $C_6H_5 . CH_3$ entsteht durch die Einwirkung von Chlor ein monochlorirtes Substitutionsproduct, das Chlor kann entweder in den Benzolrest eintreten, um die Verbindung $C_6H_4Cl . CH_3$ zu liefern (wenn wir die drei möglichen Isomeriefälle für den Augenblick ausser Acht lassen). Ein solches Chlorid hat alle charakteristischen Eigenschaften des Monochlorbenzols, das Chlor ist des doppelten Austausches wenig fähig, weder Kaliumhydrat noch Silberoxyd vermögen es in Hydroxyl umzusetzen, auch durch Ammoniak wird ihm nicht die Amidogruppe substituirt. Dagegen hat der Körper $C_6H_5 . CH_2Cl$ alle Eigenschaften eines Chlorids aus der Reihe

der Fettkörper. Das Chlor ist des doppelten Austausches fähig, es kann leicht durch Hydroxyl ausgetauscht werden, wenn man Kaliumhydrat oder Silberoxyd einwirken lässt, es kann ferner leicht in die Amidogruppe umgewandelt werden, wenn das Chlorid der Einwirkung von Ammoniak ausgesetzt wird. Ebenso wird durch Substitution eines Hydroxyls für Wasserstoff im Benzolkern, z. B. $C_6H_4(OH).CH_3$, ein Phenol entstehen, dagegen für Wssserstoff im Methyl, $(C_6H_5.CH_2OH)$, ein Alkohol etc. Man bezeichnet den Benzolrest als Kern, die Methylgruppe oder Aethylgruppe etc. als Seitenkette.

Wir haben also bei denjenigen Benzolderivaten, welche Seitenketten enthalten, stets zwei sich streng scheidende Gruppen von Verbindungen zu trennen, diejenigen, welche durch Austausch des Wasserstoffs des Benzolkerns entstanden sind, und die anderen, bei denen der Austausch in der Seitenkette stattgefunden hat.

Als durch Substitution von Kohlenwasserstoffresten für Wasserstoff im Benzol entstanden sind theoretisch möglich:

Methylbenzol		$C_6H_5{-}CH_3$	$= C_7H_8$
Dimethylbenzol	(3 Isomere)	$C_6H_4(CH_3)_2$	$= C_8H_{10}$
Aethylbenzol		$C_6H_5C_2H_5$	
Trimethylbenzol	(3 Isomere)	$C_6H_3(CH_3)_3$	C_9H_{12}
Methyläthylbenzol	(3 Isomere)	$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_2H_5\end{cases}$	
Propylbenzol	(2 Isomere)	$C_6H_5{-}C_3H_7$*)	
Tetramethylbenzol	(3 Isomere)	$C_6H_2(CH_3)_4$	$C_{10}H_{14}$
Dimethyläthylbenzol	(3 Isomere)	$C_6H_3(CH_3)_2.C_2H_5$	
Diäthylbenzol	(3 Isomere)	$C_6H_4(C_2H_5)_2$	
Methylpropylbenzol	(6 Isomere)	$C_6H_4.CH_3.C_3H_7$	
Butylbenzol	(4 Isomere)	$C_6H_5.C_4H_9$**)	

*) $C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$ und $C_6H_5{-}CH\langle{CH_3 \atop CH_3}$.

**) 1) $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$

2) $C_6H_5.CH_2.CH\langle{CH_3 \atop CH_3}$

3) $C_6H_5.CH\langle{C_2H_5 \atop CH_3}$

4) $C_6H_5.C{-}(CH_3)_3$ (C mit CH_3, CH_3, CH_3).

während es also nur einen Kohlenwasserstoff C_7H_8 giebt, giebt es deren vier von der Formel C_8H_{10}, deren 8 von der Formel C_9H_{12}, deren 19 von der Formel $C_{10}H_{14}$, und es wächst die Anzahl der Isomeren bei höherem Kohlenstoffgehalt ausserordentlich schnell. Ferner steigt die Zahl der Isomeriefälle sehr hoch, wenn in einem der höher constituirten Kohlenwasserstoffe eine weitere Substitution des Wasserstoffs durch Chlor, Hydroxyl etc. statthat.

Von der fast unendlichen Zahl von Verbindungen, die uns so in der Perspective erscheinen, sind nur verhältnissmässig wenige bekannt, namentlich in den höheren Reihen.

Methylbenzol, **Toluol** $C_6H_5{}^-CH_3$ oder C_7H_8. Gleichzeitig mit dem Benzol bilden sich aus vielen organischen Stoffen bei sehr hoher Temperatur methylirte Benzole, sowohl Monomethylbenzol, als Dimethylbenzol, als auch Trimethylbenzol etc. etc. Diese methylirten Benzole werden durch fractionirte Destillation sowohl vom Benzol, als auch von einander getrennt.

Das Toluol gleicht in seinen physikalischen Eigenschaften vollkommen dem Benzol, es ist ein farbloses, wie das Benzol riechendes Oel, das bei 111^0 siedet, aber unter 0^0 nicht fest wird. Man kann das Toluol aus dem Benzol künstlich darstellen, wenn man Monobrombenzol und Jodmethyl mischt und mit Natrium das Gemenge digerirt:

$$C_6H_5Br + CH_3J + Na_2 = C_6H_5{}^-CH_3 + NaBr + NaJ.$$

Diese Reaction ist geeignet, aus dem Benzol irgend einen höheren, aromatischen Kohlenwasserstoff darzustellen, wir brauchen nur statt des Jodmethyls Jodäthyl anzuwenden, um Aethylbenzol, oder Jodpropyl, um Propylbenzol, oder Isojodpropyl, um Isopropylbenzol zu erhalten; ferner können wir das aus dem Benzol erhaltene Toluol in ein Bromtoluol verwandeln und dieses durch Jodmethyl in Dimethylbenzol überführen etc.

Durch oxydirende Mittel geht das Methyl des Benzols in Carboxyl COOH über. Aber nicht nur, wenn die Seitenkette Methyl CH_3, sondern auch wenn sie ein Derivat des Methyls mit höherem Kohlenstoffgehalt ist, wird sie in Carboxyl verwandelt. So z. B. liefern Methylbenzol $C_6H_5CH_3$ und Aethylbenzol $C_6\,H_5\,C_2\,H_5$ dasselbe Carboxylbenzol

C_6H_5-COOH (Benzoësäure). Es bildet die Oxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe daher einen sicheren Anhaltspunkt zur Erkennung der Anzahl der durch Kohlenwasserstoffreste vertretenen H im Benzolkern dar, z. B. C_8H_{10}, welches beim Oxydiren C_6H_5COOH liefert, kann nur Aethylbenzol sein, dagegen muss es, wenn es $C_6H_4(COOH)_2$ liefert, Dimethylbenzol sein.

Chlor wirkt auf Toluol in der Kälte so ein, dass es Wasserstoff des Kernes ersetzt, ($C_6H_4Cl . CH_3$), in der Hitze dagegen so, dass es Wasserstoff der Seitenkette austauscht: ($C_6H_5 . CH_2Cl$).

Als Chlorderivate des Toluols sind bekannt:

$C_6H_4Cl . CH_3$ Monochlortoluol	$C_6H_3Cl_2 . CH_3$ Dichlortoluol	$C_6H_2Cl_3 . CH_3$ Trichlortoluol
$C_6HCl_4 . CH_3$ Tetrachlortoluol	$C_6Cl_5 . CH_3$ Pentachlortoluol.	
$C_6H_5 . CH_2Cl$ Benzylchlorid	$C_6H_4Cl . CH_2Cl$ Chlorbenzylchlorid	$C_6H_3Cl_2 . CH_2Cl$ Dichlorbenzylchlorid
$C_6H_2Cl_3 . CH_2Cl$ Trichlorbenzylchlorid	$C_6HCl_4 . CH_2Cl$ Tetrachlorbenzylchlorid	$C_6Cl_5 . CH_2Cl$ Pentachlorbenzylchlorid
$C_6H_5 . CHCl_2$ Chlorobenzol	$C_6H_4Cl . CHCl_2$ Monochlorchlorobenzol	$C_6H_3Cl_2 . CHCl_2$ Dichlorchlorobenzol
$C_6H_2Cl_3 . CHCl_2$ Trichlorchlorobenzol	$C_6HCl_4 . CHCl_2$ Tetrachlorchlorobenzol	$C_6Cl_5 . CHCl_2$ Pentachlorchlorobenzol
$C_6H_5 . CCl_3$ Phenylchloroform	$C_6H_4Cl . CCl_3$ Monochlorphenylchloroform	$C_6H_3Cl_2 . CCl_3$ Dichlorphenylchloroform
$C_6H_2Cl_3 . CCl_3$ Trichlorphenylchloroform	$C_6HCl_4 . CCl_3$ Tetrachlorphenylchloroform	

Dazu sind fast von jedem dieser Chlorderivate mehrere Isomere bekannt, z. B. alle drei des Monochlortoluols, und wir sehen schon hier die Mannigfaltigkeit der Derivate ins Ungeheure steigen.

Leitet man in abgekühltes Toluol Chlor ein, so erhält man die gechlorten Toluole, das Chlor ersetzt Wasserstoff in dem Benzolkern. Leitet man dagegen Chlor in siedendes Toluol ein, so ersetzt das Chlor Wasserstoff im Methyl, es tritt in die Seitenkette ein. Je nach der Dauer der Einwirkung erhält man die Mono-, Di-, Trichloride u. s. w. Leitet man jedoch Chlor in mit Jod versetztes Toluol

ein, so dass also eigentlich das Chlorjod JCl_3 wirkt, so erhält man auch in der Siedehitze nur gechlorte Toluole, das Chlor tritt nur in den Benzolkern ein.

1. a) Monochlortoluol $C_6H_4\begin{cases}1\,Cl\\4\,CH_3\end{cases}$, durch Einleiten von Chlor in kaltes Toluol oder in mit Jod versetztes Toluol erhalten, ist eine farblose, bei 164° siedende Flüssigkeit. Durch Oxydation geht es in die sog. Chlordracylsäure (s. später) $C_6H_4\begin{cases}1\,Cl\\4\,CO_2H\end{cases}$ über.

1. b) Benzylchlorid $C_6H_5.CH_2Cl$, durch Einleiten von Chlor in siedendes Toluol, oder auch durch Einwirkung von Salzsäure auf Benzylalkohol $C_6H_5.CH_2OH$ (s. später) erhalten, bildet eine farblose, bei 178° siedende Flüssigkeit. Durch Oxydation geht es in Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$ (s. später) über.

Wird ein Gemenge von Benzylchlorid und Benzol mit Zinkstaub erhitzt, so erhält man das Benzylbenzol oder Diphenylmethan $C_6H_5.CH_2.C_6H_5$, eine in Nadeln krystallisirende, angenehm riechende, bei 26° schmelzende und bei 261° siedende Masse. Durch Oxydation geht es in Benzophenon $C_6H_5COC_6H_5$ (s. später) über.

2. a) Dichlortoluol $C_6H_3Cl_2.CH_3$ entsteht durch Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Toluol. Es siedet bei 196° und geht durch Behandlung mit oxydirenden Mitteln in Dichlordracylsäure $C_6H_3Cl_2.COOH$ über.

2. b) Monochlorbenzylchlorid $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ wird durch Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Benzylchlorid, oder durch Einleiten von Chlor in siedendes Chlortoluol erhalten. Es siedet bei 214°. Durch Oxydation geht es in Chlordracylsäure über.

2. c) Chlorobenzol $C_6H_5.CHCl_2$, entsteht entweder durch Einleiten von Chlor in siedendes Toluol, oder durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Benzylaldehyd (Bittermandelöl) $C_6H_5.CHO$. Es siedet bei 207°. Durch Oxydation wird es in Benzoësäure $C_6H_5.CO_2H$ verwandelt.

3. a) Trichlortoluol $C_6H_2Cl_3.CH_3$ wird durch Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Toluol erhalten. Es siedet bei 235° und wird durch Oxydation in Trichlordracylsäure $C_6H_2Cl_3.CO_2H$ übergeführt.

3. b) Dichlorbenzylchlorid $C_6H_3Cl_2.CH_2Cl$ wird durch Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Benzylchlorid, oder durch Einleiten von Chlor in siedendes Dichlortoluol erhalten. Es siedet bei 241° und geht durch Oxydation in Dichlordracylsäure $C_6H_3Cl_2.CO_2H$ über.

Wir wollen damit die Darstellungsweise der Chlorsubstitutionsproducte des Toluols schliessen, weil wir jetzt die Art der Erzeugung aller übrigen Producte leicht ableiten können.

Es entsteht also durch Einleiten von Chlor in siedendes Toluol je nach der Dauer der Einwirkung entweder $C_6H_5 . CH_2Cl$ oder $C_6H_5 . CHCl_2$ oder $C_6H_5 . CCl_3$. Wird statt des Toluols ein chlorirtes Toluol angewendet, so erhält man die weiteren gechlorten Producte, also aus Monochlortoluol $C_6H_4Cl . CH_3$ erhält man $C_6H_4Cl . CH_2Cl$ und $C_6H_4Cl . CHCl_2$ und $C_6H_4Cl . CCl_3$, aus Dichlortoluol $C_6H_3Cl_2 . CH_3$ erhält man $C_6H_3Cl_2 . CH_2Cl$, $C_6H_3Cl_2 . CHCl_2$ und $C_6H_3Cl_2 . CCl_3$ u. s. w. Man kann also stets das Chlor in die Seitenkette des Toluols nach Belieben einführen. Ebenso leicht lässt sich aber das Chlor in den Benzolkern einführen, wenn man entweder bei der Operation das Toluol abkühlt, oder es mit Jod mischt. Auf diese Weise erhält man aus Toluol:

$$C_6H_4Cl . CH_3;\ C_6H_3Cl_2 . CH_3;\ C_6H_2Cl_3 . CH_3 \text{ etc.}$$

Aus Benzylchlorid $C_6H_5 . CH_2Cl$ erhält man:

$$C_6H_4Cl . CH_2Cl;\ C_6H_3Cl_2 . CH_2Cl;\ C_6H_2Cl_3 . CH_2Cl \text{ etc.}$$

Aus Chlorobenzol $C_6H_5CHCl_2$ erhält man:

$$C_6H_4Cl . CHCl_2;\ C_6H_3Cl_2 . CHCl_2;\ C_6H_2Cl_3 . CHCl_2 \text{ etc.}$$

u. s. f.

Aehnlich wie das Chlor wirken Brom und Jod auf Toluol ein, die vielen Brom- und Jodderivate des Toluols gleichen den Chlorderivaten und können daher übergangen werden.

Doch die Nitroderivate des Toluols müssen wir etwas näher anführen. Es sind nach der Theorie drei Mononitroderivate möglich, in welchen die Nitrogruppe im Benzolkern sich befindet. Alle drei sind dargestellt worden, und zwar erhält man zwei von ihnen durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Toluol, von denen die eine flüssig ist (flüssiges Nitrotoluol), die Constitution $C_6H_4\begin{cases}1\,NO_2\\2\,CH_3\end{cases}$ besitzt, bei 223° siedet, und durch oxydirende Mittel vollständig zerstört wird; die andere dagegen ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, siedet bei 235°, hat die Constitution $C_6H_4\begin{cases}1\,NO_2\\4\,CH_3\end{cases}$ und liefert bei der Oxydation Nitrodracylsäure $C_6H_4\begin{cases}1\,NO_2\\4\,CO_2H\end{cases}$.

Das dritte Nitrotoluol endlich wird nicht direct durch Einwirkung der Salpetersäure auf Toluol erhalten, sondern auf einem Umwege aus dem entsprechenden Nitroamidotoluol

(indem dieses in die Diazoverbindung und darauf in Nitrotoluol übergeführt wird). Es ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt aber in der Kälte und schmilzt dann erst bei 16°. Es siedet bei 227° und hat die Constitution:

$$C_6H_4\begin{cases}1\,NO_2\\3\,CH_3\end{cases}.$$

Bei der Oxydation liefert es Nitrobenzoësäure:

$$C_6H_4\begin{cases}1\,NO_2\\3\,CO_2H\end{cases}.$$

Das vierte Nitroderivat des Toluols, bei welchem die Nitrogruppe in der Seitenkette sich befindet, $C_6H_5CH_2NO_2$, ist noch nicht dargestellt worden.

Alle vier Monohydroxylderivate des Toluols sind dargestellt worden, diejenigen, welche das OH im Benzolkern enthalten, werden Kressole genannt, während das vierte, welches das OH in der Seitenkette CH_3 besitzt, Benzylalkohol heisst. Der Benzylalkohol ist ein wahrer, primärer Alkohol, er liefert bei seiner Oxydation den Benzylaldehyd und die Benzylsäure oder Benzoësäure:

$C_6H_4\begin{cases}OH\\CH_3\end{cases}$	Kressol	
$C_6H_5CH_2OH$	Benzylalkohol	(wie CH_3CH_2OH)
C_6H_5CHO	Benzaldehyd	(wie CH_3CHO)
C_6H_5COOH	Benzoësäure	(wie CH_3COOH).

Die Kressole sind Phenole. Eins von ihnen, $C_6H_4\begin{cases}1CH_3\\4OH\end{cases}$, kommt neben Phenol im Steinkohlentheer vor. Die beiden anderen sind künstlich dargestellt worden. Sie verhalten sich in allen ihren Eigenschaften wie das Phenol. Lässt man oxydirende Substanzen auf sie einwirken, so wird das CH_3 in Carboxyl verwandelt, während das Hydroxyl unverändert bleibt. Man erhält so Körper von der Zusammensetzung $C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$. Diese Körper verhalten sich zu den Phenolen wie die Glycolsäuren zu den Alkoholen, sie sind

zu gleicher Zeit Phenole und Säuren. Man bezeichnet sie gemeinschaftlich mit dem Namen Oxysäuren.

Benzylalkohol $C_6H_5{}^-CH_2(OH)$ oder C_7H_8O. Der Benzylalkohol entsteht aus dem Benzylchlorid (welches durch Einleiten von Chlor in siedendes Toluol dargestellt wird) durch Digeriren mit Kaliumhydrat:

$$C_6H_5{}^-CH_2Cl + KHO = C_6H_5{}^-CH_2(OH) + KCl,$$

ferner durch Reduction des Benzaldehyds:

$$C_6H_5{}^-CHO + H_2 = C_6H_5{}^-CH_2OH,$$

oder durch Kochen des Benzaldehyds mit alkoholischer Kalilauge:

$$2\,C_6H_5\,.\,CHO + KHO = \underset{\text{Benzoësaures Kalium}}{C_6H_5\,.\,COOK} + C_6H_5\,.\,CH_2OH.$$

Alle diese Entstehungsweisen zeigen aufs Deutlichste die Constitution des Benzylalkohols. Aus Chlortoluol kann durch Digeriren mit Kalilauge kein Kressol erhalten werden, weil das im Benzolkern befindliche Chlor nicht leicht des Austausches fähig ist, dagegen verhält sich das Benzylchlorid in dieser Beziehung wie ein Chlorid der Fettkörper. Dann ist der Uebergang des Benzaldehyds in den entsprechenden Alkohol durch Reduction ganz analog der Seite 162 erwähnten Reducirbarkeit aller Aldehyde in ihre Alkohole.

Der Benzylalkohol ist eine farblose, aromatisch riechende, bei 207^0 siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Durch Salpetersäure wird er zu Benzaldehyd (Bittermandelöl) oxydirt, durch Borsäureanhydrid in Benzyläther übergeführt:

$$2\,C_6H_5{}^-CH_2OH = \begin{matrix} C_6H_5{}^-CH_2 \\ C_6H_5{}^-CH_2 \end{matrix}\!\!>O + H_2O.$$

Behandelt man den Benzylalkohol mit gasförmiger Salzsäure, so wird er in Benzylchlorid $C_6H_5{}^-CH_2Cl$ verwandelt.

Von zusammengesetzten Aethern des Benzylalkohols sind erwähnenswerth der

Essigsäure-Benzyläther $C_6H_5{}^-CH_2{}^-O{}^-C_2H_3O$
Benzoësäure-Benzyläther $C_6H_5{}^-CH_2{}^-O{}^-C_7H_6O$ und
Zimmtsäure-Benzyläther $C_6H_5{}^-CH_2{}^-O{}^-C_9H_7O$ (s. spät.).

Wir haben ausser den drei Kressolen $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\CH_3\end{matrix}\right.$ und dem Benzylalkohol $C_6H_5CH_2OH$ noch einen fünften Körper von der Formel

C_7H_8O kennen gelernt, das Anisol, $C_6H_5{}^-O^-CH_3$, den Methyläther des Phenols (s. Seite 183).

Benzaldehyd, **Bittermandelöl,** $C_6H_5{}^-CHO$ oder C_7H_6O. Das Bittermandelöl kommt nicht fertig gebildet in der Natur vor, sondern entsteht durch eine eigenthümliche Gährung des in den bitteren Mandeln enthaltenen Amygdalins, eines Glucosids (s. S. 143), welches durch Wasser in Zucker, Blausäure und Bittermandelöl zerfällt:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + CNH + C_7H_6O.$$

Das Bittermandelöl wird erhalten durch Destillation der bitteren Mandeln mit Wasser, wobei es neben der Blausäure mit den Wasserdämpfen überdestillirt und sich als schweres Oel aus dem Destillate abscheidet.

Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche nach bitteren Mandeln riecht, brennend schmeckt, bei 180^0 siedet, und in Wasser ziemlich löslich ist. Es ist nicht giftig, während das rohe Bittermandelöl wegen seines Gehaltes an Blausäure giftig wirkt. Das Bittermandelöl zeigt alle für Aldehyde charakteristischen Eigenschaften: es vereinigt sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisirenden Verbindungen, geht durch oxydirende Mittel in Benzoësäure über, durch Schwefelwasserstoff in geschwefelten Benzaldehyd C_7H_6S etc. Durch Phosphorchlorid wird es in Chlorobenzol $C_6H_5{}^-CHCl_2$ verwandelt, d. h. sein Sauerstoff wird durch 2 Cl ersetzt. Durch rauchende Salpetersäure wird das Bittermandelöl nitrirt zu Nitrobenzaldehyd $C_6H_4(NO_2){}^-CHO$. Lässt man es mit Cyankalium vermischt einige Zeit stehen, so verwandelt es sich in einen polymeren Körper, in Benzoïn $C_{14}H_{12}O_2 = 2C_7H_6O$, welches in farblosen und geruchlosen Prismen krystallisirt, in Wasser unlöslich ist, und durch Chlor, das ihm zwei H entzieht, in Benzil $C_{14}H_{10}O_2$ übergeführt wird. Das Benzil geht durch Wasserstoff wieder in Benzoïn über, durch alkoholische Kalilösung in Benzilsäure $C_{14}H_{12}O_3$.

$$C_{14}H_{10}O_2 + KHO = \underset{\text{Benzils. Kalium.}}{C_{14}H_{11}KO_3}.$$

Die Constitution dieser Körper ist:

$$\underset{\text{Benzoïn}}{C_6H_5 . \overset{}{CH}{}^-CH . C_6H_5 \quad (O^-O)} \qquad \underset{\text{Benzil}}{C_6H_5{}^-C{=}C{}^-C_6H_5 \quad (O^-O)}$$

$$\underset{\text{Benzilsäure}}{C_6H_5{}^-CH{}^-C(OH){}^-C_6H_5 \quad (O^-O)}$$

Durch Einwirkung von Natrium auf Bittermandelöl entsteht durch Aneinanderlagerung zweier vom Sauerstoff befreiter Molecülreste das Stilben $C_{14}H_{12} = C_6H_5.CH{=}CH.C_6H_5$, also ein Aethylen, in welchem zwei H durch zwei Benzolreste vertreten sind (Diphenyläthylen). Dasselbe erhält man auch durch trockene Destillation des Benzylsulfids $(C_6H_5CH_2)_2S$. Es krystallisirt in farblosen, dünnen Blättchen, die bei 120° schmelzen.

Benzoësäure, *Acidum benzoïcum*, $C_6H_5{-}COOH$. Die Benzoësäure ist die erste aromatische Carboxylsäure, welcher wir begegnen. Wir haben zwar schon gesehen, dass die Phenole durch Eintritt der Nitrogruppe säureartigen Charakter annehmen. Doch werden wir unter den aromatischen Körpern einer grossen Anzahl wahrer Carboxylsäuren begegnen und wollen hier vorausschicken, dass sich diese in jeder Weise wie die Säuren der Fettreihe verhalten.

Der Wasserstoff des Carboxyls ist leicht vertretbar durch Metalle, es ist also auch eine aromatische Säure, welche ein Carboxyl als Seitenkette enthält, einbasisch, eine Säure, welche zwei Carboxyle enthält, zweibasisch etc.

Die aromatischen Carboxylsäuren können das Hydroxyl des Carboxyls austauschen gegen Chlor, Brom, Jod (Säurechloride etc.), gegen NH_2 (Amide), gegen einen Säurerest (Anhydride), sie können durch trockene Destillation mit einem ameisensauren Salz in ihren Aldehyd, mit dem Salz einer anderen organischen Säure in ein Keton übergeführt werden. Als aromatische Säuren hingegen gestatten sie leicht die Einführung von Chlor, Brom, Jod, der Nitrogruppe und der Amidogruppe in den Benzolkern, und liefern daher eine grosse Zahl von Derivaten, von denen immer mehrere isomere existiren müssen.

Die Benzoësäure kommt im Benzoëharz und anderen Harzen vor. Sie entsteht durch Oxydation des Toluols und des Bittermandelöls, ferner aus Brombenzol durch das gleichzeitige Einwirkenlassen von Natrium und Kohlensäure:

$$C_6H_5Br + Na_2 + CO_2 = C_6H_5{-}COONa + NaBr.$$

Sie wird gewöhnlich durch Erhitzen des Benzoëharzes dargestellt, wobei sie sublimirt.

Die Benzoësäure stellt farblose, dünne, glänzende Blättchen dar, von schwach aromatischem Geruch und saurem Geschmack, schmilzt bei 121°, siedet bei 249°, sublimirt jedoch schon bei 100°. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, sehr löslich in Alkohol und Aether.

Sie ist eine einbasische Säure, bildet mit Basen meist in Wasser leicht lösliche Salze. Wird ein benzoësaures Salz mit überschüssigem Alkali der trockenen Destillation unterworfen, so entsteht Benzol und ein kohlensaures Salz. Diese Reaction ist analog der Bildung von Grubengas und Essigsäure:

$$\underset{\text{essigsaures Natrium}}{CH_3{-}COONa} + NaHO = \underset{\text{Grubengas}}{CH_4} + Na_2CO_3$$

$$\underset{\text{benzoësaures Natrium}}{C_6H_5{-}COONa} + NaHO = \underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} = Na_2CO_3.$$

Wird hingegen ein benzoësaures Salz für sich der trockenen Destillation unterworfen, so entsteht ein Keton, das Benzophenon; wie aus einem essigsauren Salz Aceton entsteht:

$$\begin{matrix} CH_3{-}COONa \\ CH_3{-}COONa \end{matrix} = \underset{\text{Aceton}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO} + Na_2CO_3.$$

$$\begin{matrix} C_6H_5{-}COONa \\ C_6H_5{-}COONa \end{matrix} = \underset{\text{Benzophenon}}{\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CO} + Na_2CO_3.$$

Die aromatischen Ketone entstehen auch, wenn man eine Säure und einen Kohlenwasserstoff, die beide der aromatischen Reihe angehören mit Phosphorsäureanhydrid, welches Wasser entziehend wirkt, erhitzt:

$$\underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5COOH} + \underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} = \underset{\text{Benzophenon}}{C_6H_5 \,.\, CO \,.\, C_6H_5} + H_2O.$$

Das Benzophenon $C_{13}H_{10}O$ ist ein in Prismen krystallisirender, bei 49° schmelzender Körper, der durch rauchende Salpetersäure in Dinitrobenzophenon, durch nascirenden Wasserstoff in Benzhydrol $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH(OH)$ verwandelt wird, (wie Aceton durch Wasserstoff in Isopropylalkohol übergeht). Das Benzhydrol ist also ein secundärer

Alkohol, der zweimal den Benzolrest (wie Isopropylalkohol zweimal Methyl) neben der Gruppe CH(OH) enthält.

Durch trockene Destillation eines Gemenges von benzoësaurem Salz mit einem Salz einer anderen organischen Säure erhält man gemischte Ketone, z. B. aus essigsaurem und benzoësaurem Salz Methylphenylketon $\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\Big\rangle CO$ etc.

Behandelt man Benzoësäure mit Phosphorpentachlorid, so erhält man

Benzoylchlorid $C_6H_5{}^-COCl$, welches dem Acetylchlorid $CH_3{}^-COCl$ entspricht:

$$C_6H_5COOH + PCl_5 = C_6H_5COCl + HCl + POCl_3.$$

Es ist eine farblose, heftig riechende, die Augen stark zu Thränen reizende Flüssigkeit, die bei 196° siedet. Mit Wasser zersetzt es sich allmählig zu Benzoësäure und Salzsäure:

$$C_6H_5COCl + H_2O = C_6H_5COOH + HCl.$$

Das Benzoylchlorid tauscht sein Chlor gegen andere Elemente oder Atomgruppen leicht aus, so mit Kaliumbromid gegen Brom, und erzeugt Benzoylbromid; $C_6H_5{}^-COBr$; mit Kaliumjodid gegen Jod; und erzeugt Benzoyljodid $C_6H_5{}^-COJ$; mit Kaliumcyanid gegen Cyan, und erzeugt Benzoylcyanid $C_6H_5{}^-COCN$; mit Phosphorpentachlorid bei hoher Temperatur (bei 200°) tauscht es dagegen seinen Sauerstoff gegen zwei Chlor aus und erzeugt Phenylchloroform:

$$C_6H_5{}^-COCl + PCl_5 = C_6H_5{}^-CCl_3 + POCl_3.$$

Mit benzoësaurem Natrium erzeugt das Benzoylchlorid Benzoësäureanhydrid $\begin{matrix} C_6H_5{}^-CO \\ C_6H_5{}^-CO \end{matrix}\Big\rangle O$.

$$C_6H_5COCl + C_6H_5{}^-COONa = NaCl + \begin{matrix} C_6H_5{}^-CO \\ C_6H_5{}^-CO \end{matrix}\Big\rangle O.$$

Das Benzoësäureanhydrid bildet farblose, prismatische Krystalle, welche bei 42° schmelzen und bei 310° sieden, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind.

Vermischt man Benzoylchlorid statt mit benzoësaurem Natrium mit dem Natriumsalz einer anderen organischen Säure, so erhält man gemischte Anhydride, so z. B. mit essigsaurem Natrium

Benzoylessigsäureanhydrid $\begin{matrix} C_6H_5{}^-CO \\ CH_3{}^-CO \end{matrix}\!\!>\!O$.

$$C_6H_5{}^-COCl + CH_3{}^-COONa = NaCl + \begin{matrix} C_6H_5{}^-CO \\ CH_3{}^-CO \end{matrix}\!\!>\!O.$$

Endlich liefert das Benzoylchlorid mit Ammoniak das Benzamid $C_6H_5{}^-CO(NH_2)$.

$$C_6H_5{}^-COCl + NH_3 = C_6H_5{}^-CONH_2 + HCl.$$

Das Benzamid krystallisirt in bei 115° schmelzenden und bei 288° siedenden Blättchen, die in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Es besitzt schwach basische Eigenschaften.

Die Benzoësäure tauscht ferner den Wasserstoff des Carboxyls gegen Kohlenwasserstoffreste aus, und bildet so zusammengesetzte Aether, z. B. Benzoësäure-Methyläther $C_6H_5{}^-COOCH_3$, Benzoësäure-Aethyläther $C_6H_5{}^-COOC_2H_5$ etc.

Diese Aether werden dargestellt, indem man Benzoësäure in dem betreffenden Alkohol löst und gasförmige Chlorwasserstoffsäure durch die Lösung leitet. Die Bildung des Aethers geht nämlich nicht direct von Statten, sondern es wird vorübergehend durch die Salzsäure der Alkohol in Chlorid verwandelt, und das Chlorid erzeugt erst mit der Benzoësäure den Aether:

$$CH_3OH + HCl = CH_3Cl + H_2O$$
$$CH_3Cl + C_6H_5{}^-COOH = C_6H_5{}^-COOCH_3 + HCl.$$

Es wird also, wie man aus diesen Gleichungen ersieht, die Salzsäure immer wieder regenerirt.

Man könnte diese Aether auch darstellen durch die Einwirkung von Benzoylchlorid auf einen Alkohol. Wie sich nämlich Benzoylchlorid mit Wasser zu Benzoësäure und Salzsäure umsetzt:

$$C_6H_5{}^-COCl + HOH = C_6H_5{}^-COOH + HCl,$$

so setzt es sich mit einem Alkohol zum zusammengesetzten Aether und Salzsäure um:

$$C_6H_5{}^-COCl + CH_3OH = C_6H_5{}^-COOCH_3 + HCl.$$

Auf diese Weise ist das Benzoësäure-Phenol erhalten worden, $C_6H_5{}^-COOC_6H_5$, eine in farblosen Prismen krystallisirende Substanz, die unzersetzt flüchtig ist.

Alle Derivate der Benzoësäure, welche wir bis jetzt kennen gelernt haben, sind durch Substitutionen im Carboxyl entstanden. Wir wollen nun die im Benzolkern selbst stattfindenden Substitutionen erwähnen.

Monochlorbenzoësäuren $C_6H_4Cl^-COOH$. Es giebt drei Verbindungen dieser Zusammensetzung, die auch verschiedene Namen tragen:

1) Chlorsalylsäure $C_6H_4\begin{cases}1\,Cl\\2\,CO_2H\end{cases}$ wird aus dem salicylsauren Natrium mittelst Phosphorchlorid dargestellt (s. später). Sie bildet bei 137° schmelzende farblose Krystalle, die durch nascirenden Wasserstoff in Benzoësäure, durch schmelzendes Kaliumhydrat in Salicylsäure übergeführt werden können:

$$\underset{\text{Chlorsalylsäure}}{C_6H_4Cl^-CO_2H} + KHO = \underset{\text{Salicylsäure}}{C_6H_4(OH)CO_2H} + KCl.$$

2) Chlorbenzoësäure $C_6H_4\begin{cases}1\,Cl\\3\,CO_2H\end{cases}$ wird direct aus Benzoësäure durch die Einwirkung von Chlor erhalten. Sie bildet farblose, bei 135° schmelzende Nadeln.

3) Chlordracylsäure $C_6H_4\begin{cases}1\,Cl\\4\,CO_2H\end{cases}$ wird durch Oxydation des Monochlortoluols (1.4) erhalten. Sie bildet farblose, bei 237° schmelzende Schuppen.

Brom- und Jodbenzoësäuren sind je zwei bekannt, sie heissen Brombenzoësäure $C_6H_4\begin{cases}1Br\\3CO_2H\end{cases}$ und Bromdracylsäure $C_6H_4\begin{cases}1\,Br\\4\,CO_2H\end{cases}$; Jodbenzoësäure und Joddracylsäure. Ebenso sind zwei Nitrobenzoësäuren bekannt.

Nitrobenzoësäure $C_6H_4\begin{cases}1\,NO_2\\3\,CO_2H\end{cases}$ wird durch Kochen von Benzoësäure mit rauchender Salpetersäure erhalten. Sie bildet farblose, glänzende, bei 127° schmelzende Krystallschuppen, ist eine starke einbasische Säure und bildet mit Basen in Wasser leicht lösliche Salze.

Nitrodracylsäure $C_6H_4\begin{cases}1\,NO_2\\4\,CO_2H\end{cases}$ wird aus dem festen Nitrotoluol durch Oxydation erhalten. Sie bildet farblose, bei 240° schmelzende Krystallblättchen und weicht namentlich in ihren Salzen von der isomeren Nitrobenzoësäure ab.

Durch Reduction liefern beide Nitrosäuren Amidosäuren, und unter geeigneten Bedingungen die Zwischenproducte Oxazo-, Azo- und Hydrazobenzoësäuren und -dracylsäuren.

Mit alkoholischer Kalilauge gekocht, geht die Nitrobenzoësäure über in Oxazobenzoësäure:

$$\begin{matrix} C_6H_4(CO_2H)^-N \\ C_6H_4(CO_2H)^-N \end{matrix}\Big> O,$$

eine in mikroskopischen Nadeln krystallisirende, schwerlösliche Substanz.

Natriumamalgam verwandelt die Nitrobenzoësäure in Azobenzoësäure $\begin{matrix} C_6H_4(COOH)^-N \\ C_6H_4(COOH)^-N \end{matrix}$, die Nitrodracylsäure in Azodracylsäure $\begin{matrix} C_6H_4(COOH)^-N \\ C_6H_4(COOH)^-N \end{matrix}$, welche beide durch weitere Reductionsmittel in Hydrazobenzoësäure $\begin{matrix} C_6H_4(COOH)NH \\ C_6H_4(COOH)NH \end{matrix}$ und Hydrazodracylsäure $\begin{matrix} C_6H_4(COOH)^-NH \\ C_6H_4(COOH)^-NH \end{matrix}$ übergehen, die durch Silberoxyd wieder in die Azoverbindungen übergeführt werden können.

Ferner sind zwei Dinitrobenzoësäuren bekannt, die beide krystallisiren, von denen aber eine bei 127°, die andere bei 179° schmilzt. Auch zwei Chlornitrobenzoësäuren sind dargestellt, und endlich eine Trinitrobenzoësäure $C_6H_2(NO_2)_3CO_2H$.

Amidobenzoësäuren $C_6H_4(NH_2)CO_2H$. Entsprechend den Nitrobenzoësäuren sind die Amidobenzoësäuren. Alle drei Monamidobenzoësäuren sind bekannt. Sie haben sowohl basischen Charakter, weil sie sich mit Säuren zu salzartigen Verbindungen vereinigen, als auch sauren, weil der Carboxylwasserstoff in ihnen leicht durch Metalle ausgetauscht werden kann. Man könnte diese Verbindungen vergleichen mit dem Glycocoll (S. 86).

$CH_2(NH_2)^-COOH$ Glycocoll

$C_6H_4(NH_2)^-COOH$ Amidobenzoësäure,

nur zeigen sie die für die aromatischen Verbindungen charakteristischen Unterschiede.

Die drei Amidobenzoësäuren haben ebenfalls verschiedene Namen:

Anthranilsäure $C_6H_4\begin{cases} 1\,NH_2 \\ 2\,COOH \end{cases}$. Sie entsteht durch Erhitzen von Indigblau mit Kaliumhydrat und Braunstein, krystallisirt in glänzenden gelblichen Blättchen, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, schmilzt bei 155° und sublimirt unzersetzt. Sie vereinigt sich sowohl mit Säuren als mit Basen zu krystalli-

sirenden Salzen. Rasch erhitzt, zerfällt sie zu Anilin und Kohlensäure:

$$C_6H_4(NH_2)CO_2H = C_6H_5NH_2 + CO_2.$$

Amidobenzoësäure $C_6H_4\begin{cases}1\,NH_2\\3\,CO_2H\end{cases}$ wird aus der Nitrobenzoësäure vermittelst Ammoniumsulfhydrat dargestellt. Sie bildet farblose Prismen, welche bei 143° schmelzen, unzersetzt sublimiren, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind. Sie erzeugt mit Säuren und Basen salzartige Verbindungen. Auch ihr Aethyläther $C_6H_4(NH_2)COOC_2H_5$, und ihr Amid $C_6H_4(NH_2)CO(NH_2)$ sind zu erwähnen.

Amidodracylsäure $C_6H_4\begin{cases}1\,NH_2\\4\,CO_2H\end{cases}$ wird aus der Nitrodracylsäure durch Ammoniumsulfhydrat dargestellt. Sie bildet farblose Rhomboëder, die bei 186° schmelzen, und verhält sich im Uebrigen wie die Amidobenzoësäure.

Durch die Einwirkung der salpetrigen Säure werden die Amidobenzoësäuren in Diazoverbindungen übergeführt. Näher untersucht sind nur die Diazoverbindungen der Amidobenzoësäure (1 . 3).

Leitet man salpetrige Säure in eine weingeistige Lösung von Amidobenzoësäure, so scheiden sich kleine orangefarbene Krystalle aus, welche die Amidobenzoësäure-Verbindung der Diazobenzoësäure sind:

$$2C_6H_4(CO_2H)NH_2 + HNO_2 = C_6H_4(CO_2H)^-N{=}N^-NH(CO_2H)C_6H_4 + 2H_2O.$$

Die Amidobenzoësäure hängt also durch ihren Amidstickstoff mit dem Rest der Diazobenzoësäure zusammen. Leitet man aber die salpetrige Säure durch eine wässerige Lösung von salpetersaurer Amidobenzoësäure, so erhält man salpetersaure Diazobenzoësäure:

$$C_6H_4(CO_2H)NH_2 . HNO_3 + HNO_2 = C_6H_4(CO_2H)^-N{=}N^-NO_3 + 2H_2O.$$

In der salpetersauren Diazobenzoësäure kann der Salpetersäurerest NO_3 gegen Cl, HSO_4 etc. ausgetauscht werden, wodurch das Chlorid, das Sulfat etc. der Diazobenzoësäure entsteht. Durch kochendes Wasser werden die Diazobenzoësäure-Verbindungen in gleicher Weise zersetzt wie die Diazobenzole, das Doppelatom Stickstoff entweicht, und Hydroxyl lagert sich an seine Stelle:

$$C_6H_4(CO_2H)^-N{=}N^-NO_3 + H_2O = C_6H_4(CO_2H)OH + N_2 + HNO_3,$$

man erhält also Oxybenzoësäure.

Von den höher amidirten Benzoësäuren ist nur noch die Diamidobenzoësäure $C_6H_3(NH_2)_2CO_2H$ zu erwähnen, welche durch Reduction der Dinitrobenzoësäure $C_6H_3(NO_2)_2CO_2H$ erhalten wird, wegen ihrer ausserordentlichen Löslichkeit

schwer krystallisirt, durch das Vorwalten der Amidogruppen keine sauren Eigenschaften mehr besitzt, d. h. sich nicht mehr mit Basen vereinigt, dagegen mit zwei Aequivalenten Säure salzartige Verbindungen liefert.

Wie das Benzol C_6H_6 ein H gegen die Gruppe SO_3H auszutauschen im Stande ist, um Benzolsulfosäure zu bilden, so kann ein H im Benzolkern der Benzoësäure $C_6H_5CO_2H$ durch SO_3H ersetzt werden, um Benzoësulfosäure oder Sulfobenzoësäure zu liefern.

Benzoësäure und Schwefelsäureanhydrid geben Sulfobenzoësäure $C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\CO_2H\end{cases}$, eine zerfliessliche, leicht zersetzbare Verbindung, welche zweibasisch ist, und zwei Reihen von Salzen bildet, von denen das schön krystallisirende saure Bariumsalz erwähnenswerth ist. Die Sulfobenzoësäure kann nitrirt werden, sie kann ferner ein oder beide OH gegen Cl austauschen, um $C_6H_4\begin{cases}SO_2OH\\COCl\end{cases}$ Sulfobenzoylchlorid, und $C_6H_4\begin{cases}SO_2Cl\\COCl\end{cases}$ Sulfobenzoylbichlorid zu liefern, welche ihrerseits mit Ammoniak das Cl gegen NH_2 wiederum austauschen: $C_6H_4\begin{cases}SO_2OH\\CONH_2\end{cases}$ Sulfobenzaminsäure und $C_6H_4\begin{cases}SO_2NH_2\\CONH_2\end{cases}$ Sulfobenzamid.

Wir haben die Benzoësäure und den Benzaldehyd, das Bittermandelöl, als Derivate des Benzylalkohols kennen gelernt, wir haben ferner den Benzylalkohol als wahren Alkohol erkannt, der in seinen charakteristischen Eigenschaften den Alkoholen der Fettkörper gleicht, und wollen nun einige seiner Derivate näher betrachten. Zunächst erhalten wir, wie oben S. 205 bereits erwähnt, durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in den Benzylalkohol das Benzylchlorid, wie aus Aethylalkohol das Aethylchlorid:

$$C_6H_5CH_2OH + HCl = C_6H_5CH_2Cl + H_2O.$$

Das Benzylchlorid tauscht, weil es sich wie ein Chlorid der Fettkörper verhält, sein Chlor leicht aus.

Durch Kochen des Benzylchlorids mit Kalilauge wird der Benzylalkohol regenerirt:

$$C_6H_5CH_2Cl + KHO = C_6H_5CH_2OH + KCl.$$

Durch Digeriren mit alkoholischem Ammoniak wird das Benzylchlorid in die salzsauren Verbindungen von Benzylamin $C_6H_5CH_2NH_2$, Dibenzylamin $(C_6H_5CH_2)_2NH$ und Tribenzylamin $(C_6H_5CH_2)_3N$ übergeführt.

Das Benzylamin $C_6H_5CH_2NH_2$ ist eine mit Wasser mischbare, bei 183° siedende Flüssigkeit von stark basischem Charakter, das Dibenzylamin $(C_6H_5CH_2)_2NH$ ist eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, das Tribenzylamin $(C_6H_5CH_2)_3N$ ist ein bei 91° schmelzender, in Wasser unlöslicher, krystallinischer Körper.

Mit Phosphorwasserstoff giebt das Benzylchlorid die entsprechenden Phosphine, Benzylphosphin $C_6H_5CH_2PH_2$, Dibenzylphosphin $(C_6H_5CH_2)_2PH$ und Tribenzylphosphin $(C_6H_5CH_2)_3P$.

Mit Cyankalium liefert das Benzylchlorid das Benzylcyanid $C_6H_5CH_2CN$, welches durch Kochen mit Kali eine der Benzoësäure homologe Säure liefert: $C_6H_5CH_2COOH$, die Alphatoluylsäure:

$$C_6H_5CH_2CN + 2H_2O = C_6H_5CH_2COOH + NH_3.$$

Durch Kochen von Benzylchlorid mit Kaliumsulfhydrat ist die dem Benzylalkohol entsprechende Schwefelverbindung, das Mercaptan der Benzylreihe, dargestellt worden, welches Benzylsulfhydrat heisst:

$$C_6H_5CH_2Cl + KHS = C_6H_5CH_2SH + KCl.$$

Es ist ein farbloses, widrig riechendes Oel, welches in seinen Eigenschaften dem Aethylmercaptan gleicht. Auch das Benzylsulfid $(C_6H_5CH_2)_2S$ und das Benzylbisulfid $(C_6H_5CH_2)_2S_2$ sind dargestellt worden.

Von der Benzoësäure leitet sich noch ein Körper ab, der im thierischen Organismus gebildet wird und Benzoylglycocoll ist. Man nennt ihn Hippursäure $C_9H_9NO_3$:

$$\text{Glycocoll} = C_2H_5NO_2 = \begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

$$\text{Hippursäure} = C_9H_9NO_3 = \begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ NH-CO.C_6H_5. \end{array}$$

Die **Hippursäure** kommt als Natrium- und Calciumsalz im Harn der Grasfresser vor und dankt ihren Ursprung dort jedenfalls der Benzoësäure, denn nach dem Genuss von Benzoësäure ist stets im Harn Hippursäure vorhanden, und zwar wird die ganze Menge der genossenen Benzoësäure in der Form von Hippursäure durch den Harn wieder ausgeschieden. Sie krystallisirt in dicken Nadeln, schmilzt beim Erhitzen, zersetzt sich bei weiterem Erhitzen, ist schwer löslich in Wasser, bildet aber lösliche Salze. Sie ist einbasisch. Durch Kochen mit Säuren oder Alkalien zerfällt sie unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Glycocoll und Benzoësäure:

$$\begin{matrix} CH_2-COOH \\ | \\ NH-CO.C_6H_5 \end{matrix} + H_2O = CH_2(NH_2)COOH + C_6H_5COOH.$$

Ebenso kann sie künstlich dargestellt werden aus Benzoylchlorid und Glycocoll-Silber:

$$C_6H_5COCl + \begin{matrix} CH_2-COOAg \\ | \\ NH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2-COOH \\ | \\ NH-COC_6H_5 \end{matrix} + AgCl.$$

Durch salpetrige Säure wird das zweiwerthige Imid NH durch O ersetzt, man erhält alsdann die

Benzoylglycolsäure $\begin{matrix} CH_2-COOH \\ | \\ O-CO-C_6H_5 \end{matrix}$ oder $C_9H_8O_4$, also Glycolsäure, in welcher der alkoholische Wasserstoff durch Benzoyl vertreten ist. Der Hippursäureäther $\begin{matrix} CH_2-COOC_2H_5 \\ | \\ NH-CO.C_6H_5 \end{matrix}$, und aus diesem das Hippuramid $\begin{matrix} CH_2-CONH_2 \\ | \\ NH-CO.C_6H_5 \end{matrix}$ sind ebenfalls leicht darstellbar.

Wir übergehen sehr viele Derivate des Benzyls, weil ihre Entstehungsweisen ganz analog sind denen der Aethylderivate.

Dihydroxylderivate des Toluols sind nach der Theorie sechs möglich, drei von der Constitution $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ und drei von der Constitution $C_6H_4(OH)(CH_2OH)$. Die drei ersteren würden den Dihydroxylderivaten des Benzols entsprechen, sie würden dem Hydrochinon, Brenzcatechin etc. ähnlich sein, die drei letzteren dagegen würden sowohl phenolartigen als alkoholischen Charakter zeigen.

Von allen diesen sind nur wenige Verbindungen bekannt. Zu den drei ersteren gehört das Orcin $C_6H_3(OH)(OH)CH_3$ oder $C_7H_8O_2$. Das Orcin $C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\CH_3\end{cases}$ ist das Zersetzungsproduct mancher Farbflechtenstoffe (Roccelle- und Lecanorarten).

Es ist eine in Prismen krystallisirende Substanz, die bei 86^0 schmilzt und bei 290^0 siedet. Es wird durch Eisenchlorid schwarz-violett gefärbt. An der Luft färbt es sich röthlich durch theilweise Oxydation, bei Gegenwart von Alkalien bildet sich ein rother Farbstoff Orceïn $C_7H_7NO_3$:

$$C_7H_8O_2 + NH_3 + 3\,O = C_7H_7NO_3 + 2\,H_2O.$$

Das Orceïn ist eine schwache Säure, die in Alkalien mit Purpurfarbe löslich ist, durch Säuren aber wieder als rothes Pulver gefällt wird.

Seine Constitution ist vielleicht $C_6H_3(OH)(NH_2)COOH$. Das Orceïn bildet den Hauptbestandtheil der unter dem Namen Orseille bekannten Farbstoffe.

Lässt man neben Ammoniak zugleich Natriumcarbonat auf Orceïn bei Luftzutritt einwirken, so erhält man eine blau-violette Flüssigkeit, aus welcher durch Säuren ein rothes Pulver gefällt wird. Es ist das der Lakmus.

Ein Methyläther des Orcins ist noch bekannt, das Betaorcin $C_6H_3\begin{cases}OH\\OCH_3\\CH_3\end{cases}$ oder $C_8H_{10}O_2$, welches ebenfalls als Zersetzungsproduct mancher Farbflechtenstoffe auftritt.

Ein dem Betaorcin isomerer Methyläther eines Dihydroxylderivates des Toluols ist das Kreosol $C_6H_3\begin{cases}OH\\OCH_3\\CH_3\end{cases}$ oder $C_8H_{10}O_2$.

Das Kreosol kommt neben einem Methyläther des Brenzcatechins, dem Guajacol $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\OH\end{cases}$, in den Destillationsproducten des Buchenholzes, dem Buchenholztheer oder rohen Kreosot, vor. Beide sind Oele, die mit den meisten Metalllösungen Niederschläge erzeugen.

Mit chlorsaurem Kalium und Chlorwasserstoffsäure liefern sie dem Chloranil homologe Verbindungen $C_7H_2Cl_4O_2$ und $C_8H_4Cl_4O_2$.

Unter dem Namen Kreosot kommen zwei Producte in den Handel, die wesentlich von einander verschieden sind:

1) Steinkohlentheerkreosot, überwiegend aus Phenol bestehend, neben geringen Mengen von Kreosol und Guajacol, Brenzcatechin und Phlorol. Das sog. krystallisirte Kreosot ist nichts anderes als Phenol.

2) Buchenholztheerkreosot, vornehmlich aus Kreosol und Guajacol bestehend.

Gechlortes Chinon und Hydrochinon des Toluols können in derselben Weise dargestellt werden wie die gechlorten Chinone des Benzols. So ist das Trichlortoluchinon $C_6Cl_3\begin{cases}O_2\\CH_3\end{cases}$ und Trichlortoluhydrochinon $C_6Cl_3(CH_3)\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ nebst ihren Derivaten erhalten worden.

Von der oben erwähnten zweiten Gattung von Dihydroxylderivaten des Toluols, welche zum Theil Phenole und zum Theil eigentliche Alkohole sind, ist nur eines als solches bekannt: der Salicylalkohol oder das Saligenin $C_6H_4\begin{cases}1\,OH\\2\,CH_2OH\end{cases}$, von welchem der Aldehyd $C_6H_4\begin{cases}OH\\CHO\end{cases}$ und die Säure $C_6H_4\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$ gleichfalls bekannt sind.

Von einem Isomeren des Salicylalkohols ist ein Methyläther: der Anisalkohol $C_6H_4\begin{cases}1\,OCH_3\\4\,CH_2OH\end{cases}$ bekannt, ebenso wie der ihm entsprechende Aldehyd $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CHO\end{cases}$ und die Säure $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\COOH\end{cases}$. Dagegen sind alle den drei Alkoholen entsprechenden Säuren bekannt: Salicylsäure $C_6H_4\begin{cases}1\,OH\\2\,CO_2H\end{cases}$, Oxybenzoësäure $C_6H_4\begin{cases}1\,OH\\3\,CO_2H\end{cases}$ und Paraoxybenzoësäure $C_6H_4\begin{cases}1\,OH\\4\,CO_2H\end{cases}$.

Der Salicylalkohol oder das Saligenin $C_7H_8O_2$ wird aus dem Salicin dargestellt (siehe S. 142):

$$\underset{\text{Salicin}}{C_{13}H_{18}O_7} + H_2O = \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Saligenin}}{C_7H_8O_2}.$$

Das Saligenin krystallisirt in rhombischen Krystallen, die bei 82^0 schmelzen, ist schwer löslich in Wasser, wird durch Eisenchlorid blau gefärbt, und geht durch Oxydation in Salicylaldehyd und Salicylsäure über.

Salicylaldehyd oder Salicylige Säure $C_7H_6O_2$, kommt in der *Spiraea ulmaria* vor, wird aber gewöhnlich aus dem Salicin durch Oxydationsmittel dargestellt. Es ist eine nach Bittermandelöl riechende, bei 196^0 siedende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit, welche schwach saure Eigenschaften besitzt, doch als Aldehyd sich mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet, Eisenchlorid violettroth färbt, und durch Chlor, Brom und Salpetersäure in Substitutionsproducte verwandelt wird. Die salicylige Säure ist der Benzoësäure isomer.

Salicylsäure $C_7H_6O_3$, bildet als Methyläther den Hauptbestandtheil des Wintergreenöls, (Oel aus *Gaultheria procumbens*). Sie entsteht durch Schmelzen von Salicin oder Cumarin mit Kaliumhydrat, und bildet eine in Prismen krystallisirende, bei 158^0 schmelzende Substanz, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich ist. Sie ist eigentlich eine einbasische Säure, vereinigt sich aber, da sie zugleich ein Phenol ist, mit zwei Aequivalenten einer starken Base (Alkali und Erdalkali). Ihre Salze geben mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Mit Kalk destillirt, zerfällt sie in Phenol und Kohlensäure:

$$C_6H_4(OH)CO_2H = C_6H_5(OH) + CO_2.$$

Mit Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure liefert sie Substitutionsproducte, ferner ist ihr Anhydrid: $C_6H_4\left\{\begin{matrix}O\\CO\end{matrix}\right\rangle$ dargestellt worden.

Aus der Nitrosalicylsäure $C_6H_3(NO_2)(OH)CO_2H$, welche aus Salicin mit Salpetersäure erhalten wird, entsteht durch Reduction die Amidosalicylsäure, welche noch schwach saure Eigenschaften besitzt.

Aus dem Gaultheriaöl erhält man durch Einwirkung von Ammoniak Salicylamid $C_6H_4(OH)CO(NH_2)$:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\COOCH_3\end{cases}+NH_3=C_6H_4\begin{cases}OH\\CONH_2\end{cases}+CH_4O.$$

Das Salicylamid krystallisirt in bei 132⁰ schmelzenden Blättchen, welche bei 290⁰ unter Zersetzung sieden. Dabei entsteht unter Austritt von Wasser Salicylimid: $C_6H_4\langle{}^{NH}_{CO}$:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\CONH_2\end{cases}=C_6H_4\langle{}^{NH}_{CO}+H_2O,$$

welches eine in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Substanz ist.

Oxybenzoësäure $C_6H_4\begin{cases}1\,OH\\3\,CO_2H\end{cases}=C_7H_6O_3$.

Die Amidobenzoësäure liefert, wie wir oben gesehen haben, (S. 213), mit salpetriger Säure Diazobenzoësäurenitrat, und dieses zerfällt mit Wasser in Oxybenzoësäure.

Die Oxybenzoësäure bildet kleine, farblose, undeutliche Krystalle, die in Wasser wenig löslich sind. Sie ist eine einbasische Säure und liefert leicht Substitutionsproducte. Ihre Salze färben nicht Eisenchloridlösung.

Paraoxybenzoësäure $C_6H_4\begin{cases}1\,OH\\4\,CO_2H\end{cases}=C_7H_6O_3$, entsteht in derselben Weise aus Amidodracylsäure, wie die Oxybenzoësäure aus der Amidobenzoësäure. Sie krystallisirt in farblosen Prismen, die bei 210⁰ schmelzen. In ihren sonstigen Reactionen verhält sie sich den ihr isomeren Säuren analog.

Anisalkohol $C_6H_4\begin{cases}1\,OCH_3\\4\,CH_2OH\end{cases}=C_8H_{10}O_2$, ist ein Methyläther des von der Paraoxybenzoësäure sich herleitenden Alkohols. Er wird aus dem Anisaldehyd dargestellt, und bildet farblose, bei 28⁰ schmelzende, bei 250⁰ siedende Nadeln.

Anisaldehyd oder Anisylige Säure $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CHO\end{cases}=C_8H_8O_2$, wird aus dem Anisöl durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure dargestellt, ist eine farblose, bei 248⁰ siedende Flüssigkeit von gewürzhaftem Geruch, die mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirende Verbindungen liefert, und leicht, schon durch den Sauerstoff der Luft, in Anissäure übergeht.

Die Anissäure, $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CO_2H\end{cases}$ wird aus dem Anisaldehyd oder direct aus dem Anisöl dargestellt, ist auch künstlich durch Methylirung der Paraoxybenzoësäure erzeugt worden. Sie bildet farblose, bei 175° schmelzende Nadeln, und ist eine einbasische Säure.

Von weiteren hydroxylirten Producten des Toluols sind nur die Carboxylproducte bekannt.

1) die drei theoretisch möglichen Säuren: $C_6H_3\begin{cases}(OH)_2\\CO_2H\end{cases}$: die Oxysalicylsäure, die Paraoxysalicylsäure, und die Protocatechusäure.

Die Oxysalicylsäure und die Paraoxysalicylsäure sind aus den entsprechenden Amiden der Salicylsäure und der Oxybenzoësäure dargestellt worden, indem man die Amide in die Diazoverbindungen, und diese in die Hydroxylverbindungen verwandelte. Die Protocatechusäure $C_7H_6O_4$ ist das Zersetzungsproduct vieler Gerbsäuren (Catechin etc.) und krystallisirt mit einem Molecül Krystallwasser in farblosen Nadeln. Durch Destillation wird sie zersetzt in Brenzcatechin und Kohlensäure:

$$C_6H_3(OH)_2CO_2H = C_6H_4(OH)_2 + CO_2.$$

Ferner 2) als letztes Hydroxylderivat die **Gallussäure** $C_6H_2\begin{cases}(OH)_3\\CO_2H\end{cases} = C_7H_6O_5$. Die Gallussäure entsteht aus der Gerbsäure oder Digallussäure (s. S. 143).

Sie krystallisirt mit einem Mol. Wasser in feinen, glänzenden farblosen Nadeln, die bei 100° das Krystallwasser verlieren, und bei 183° schmelzen. Sie besitzt einen schwach säuerlichen, zusammenziehenden Geschmack. Mit Eisenoxydsalzen giebt sie eine schwarzblaue Färbung, fällt aber nicht Leimlösung. Sie ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser. Sie ist eigentlich eine einbasische Säure, kann aber alle vier Hydroxylwasserstoffe gegen Metalle austauschen. Durch Erhitzen zerfällt sie in Kohlensäure und Pyrogallussäure:

$$C_6H_2\begin{cases}(OH)_3\\CO_2H\end{cases} = C_6H_3(OH)_3 + CO_2.$$

Die Salze der Gallussäure ziehen aus der Luft Sauerstoff an, um sich höher zu oxydiren, aus Silber- und Goldsalzen werden sofort die Metalle durch sie ausgeschieden, und man wendet die Gallussäure deshalb in der Photographie an.

Amidoderivate des Toluols. Wir haben bereits ein Amidoderivat des Toluols kennen gelernt, das Benzylamin $C_6H_5 . CH_2(NH_2)$. In diesem befindet sich die Amidogruppe in der Seitenkette. Wenn jedoch die Amidogruppe im Benzolkern selbst Wasserstoff vertritt, so haben wir für das erste Amidoproduct schon drei Isomere. Sie heissen Toluidine, und werden nach der gewöhnlichen Methode, durch Reduction der Nitrotoluole, dargestellt.

Aus den beiden flüssigen Nitrotoluolen erhält man zwei bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Toluidine $C_6H_4\begin{cases}1NH_2\\2\,CH_3\end{cases}$ (Pseudotoluidin) und $C_6H_4\begin{cases}1NH_2\\3\,CH_3\end{cases}$, welche beide bei 198° sieden, mit Chlorkalklösung eine violette Färbung erzeugen, sonst aber dem Anilin sich ähnlich verhalten; aus dem dritten Nitrotoluol, welches bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, erhält man auch ein krystallisirendes Toluidin $C_6H_4\begin{cases}1NH_2\\4CH_3\end{cases}$, welches bei 40° schmilzt, und ebenfalls bei 198° siedet.

Alle drei Toluidine liefern ebenso zahlreiche Derivate, als das Anilin, welche unter einander isomer sind, und sich von den entsprechenden Anilinderivaten durch das Plus von CH_2 unterscheiden. Wir wollen sie hier übergehen.

Dagegen muss eine Reihe complicirter zusammengesetzter Amidoderivate des Toluols, welche zugleich den Benzolrest enthalten, wegen ihrer hohen Bedeutung in den Gewerben hier näher betrachtet werden. Man bereitet nämlich im Grossen aus einem Gemenge von Anilin und Toluidin durch oxydirende Mittel eine Anzahl von Farbstoffen, die Anilinfarben, die trotz ihrer grossen Mannigfaltigkeit auf sehr wenige Verbindungen zurückzuführen sind.

Behandelt man ein Gemisch von Anilin und Toluidin (sowohl vom festen 1 . 4 als vom flüssigen 1 . 3) mit Arsensäure,

Quecksilberchlorid, Nitrobenzol oder ähnlichen schwach oxydirenden Mitteln, so erhält man einen roth gefärbten Körper, ein Salz des Rosanilins oder Anilinroth (Fuchsin):

$$C_{20}H_{19}N_3 \text{ oder } C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\text{-}C_6H_3(CH_3)\\NH\text{-}C_6H_3(CH_3)\end{matrix}\right\rangle NH.$$

$$C_6H_5(NH_2)+2C_6H_4(NH_2)CH_3+3O=C_{20}H_{19}N_3+3H_2O.$$

Das Rosanilin ist in freiem Zustande eine farblose Base, die sich sowohl mit einem als mit drei Aequivalenten Säure z. B. HCl verbindet, die Salze mit einem Aequivalent Säure sind die purpurrothen Farbstoffe, die mit drei Aequivalenten sind gelbbraun gefärbt. Mit Wasserstoff in statu nascendi zusammengebracht, nimmt das Rosanilin ein Molecül Wasserstoff noch auf, und verwandelt sich in Leukanilin:

$$C_{20}H_{21}N_3=C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\text{-}C_6H_3(CH_3)\text{-}NH_2\\NH\text{-}C_6H_4(CH_3)\end{matrix}\right.,$$

welches mit drei Aequivalenten Säure ungefärbte Salze bildet, und durch oxydirende Substanzen wieder in Rosanilin zurückverwandelt wird.

Die drei mit dem Stickstoff verbundenen Wasserstoffatome des Rosanilins können leicht durch Kohlenwasserstoffradicale ersetzt werden, es entstehen dadurch basische Körper, deren Salze ebenfalls Farbstoffe sind.

Trimethylrosanilin $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3$ oder:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N(CH_3)\text{-}C_7H_6\\N(CH_3)\text{-}C_7H_6\end{matrix}\right\rangle N(CH_3)$$

bildet mit einem Molecül Salzsäure das Anilinviolett. Ebenso gefärbt ist das salzsaure Triäthylrosanilin. Das Triphenylrosanilin $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3$ liefert reinblaue Salze, seine chlorwasserstoffsaure Verbindung heisst Anilinblau. Das Trimethylrosanilin verbindet sich noch mit zwei Molecülen Jodmethyl und bildet eine prachtvoll grün gefärbte Verbindung, die noch ein Molecül Wasser enthält, das Anilingrün $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . 2CH_3J+H_2O$.

Neben dem Rosanilin entsteht bei der Einwirkung von Arsensäure etc. auf toluidinhaltiges Anilin eine andere Base, deren Salze gelb gefärbt sind, die daher Chrysanilin heisst: $C_{20}H_{17}N_3$. Sie ist um zwei Wasserstoffatome ärmer als Rosanilin, ihre Constitution:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N-C_7H_6\\ |\\ N-C_7H_6\end{matrix}\right\rangle NH.$$

Das Chrysanilin vereinigt sich mit einem und mit zwei Aequivalenten Säure zu Salzen.

Wir haben also:

Chrysanilin	$C_{20}H_{17}N_3$
Rosanilin	$C_{20}H_{19}N_3$
Leukanilin	$C_{20}H_{21}N_3$

und aus dem Rosanilin:

Trimethylrosanilin	$C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3$	Anilinviolett gebend
Triäthylrosanilin	$C_{20}H_{16}(C_2H_5)_3N_3$	
Trimethylrosanilin-Methyljodid	$C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . (CH_3J)_2 . H_2O$	Anilingrün
Triphenylrosanilin	$C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3$	Anilinblau gebend.

Zwischen dem Rosanilin und seinen trisubstituirten Derivaten giebt es noch die mono- und die bisubstituirten, z. B. Methylrosanilin, Dimethylrosanilin etc.

Die Anilinfarbstoffe sind in festem Zustande anders gefärbt als in Auflösung, in welcher sie mit derselben Farbe erscheinen wie auf Geweben.

Das Anilinroth oder Fuchsin, welches gewöhnlich salzsaures, schwefelsaures oder essigsaures Rosanilin ist, bildet grüne, metallisch glänzende Blättchen, die in Alkohol mit rother Farbe sich lösen.

Das Anilinviolett ist gewöhnlich salzsaures Trimethylrosanilin, und stellt eine goldgelbe Substanz dar, die in Alkohol mit blauvioletter Farbe sich auflöst.

Das Anilinblau, salzsaures Triphenylrosanilin, ist ein kupferglänzendes, bläulich braunes Pulver, das in Alkohol mit blauer Farbe sich auflöst.

Ferner ist ein unter dem Namen Mauve in der Technik bezeichneter violetter Farbstoff zu erwähnen, das salzsaure Salz des Mauveïns $C_{27}H_{24}N_4$, welches durch Einwirkung starker Oxydationsmittel, z. B. von chromsaurem Kalium, auf toluidinhaltiges Anilin erhalten wird. Seine Constitution ist nicht bekannt.

Wird die Lösung von Anilin in Chlorwasserstoffsäure mit Kupferchlorid und chlorsaurem Kalium versetzt, so entsteht ein grüner Niederschlag, der an der Luft sich höher oxydirt und schwarz wird, Anilinschwarz. Die Zusammensetzung desselben ist noch nicht ermittelt.

Xylol.

Von den Benzolderivaten, welche mehr Kohlenwasserstoffreste als ein Methyl enthalten, können wir nur die wichtigsten hervorheben. Sind zwei H des Benzols durch Methyl ausgetauscht, so erhält man je nach der gegenseitigen Stellung der beiden Methyle drei isomere Körper, die Dimethylbenzole: $C_6H_4(CH_3)_2$ oder C_8H_{10}. Mit ihnen ist endlich noch das Aethylbenzol $C_6H_5(C_2H_5)$ oder C_8H_{10} isomer.

Die Dimethylbenzole sind künstlich dargestellt worden, kommen aber auch im Steinkohlentheer neben Benzol und Toluol vor, sie heissen Xylole. Das Aethylbenzol ist nur künstlich erhalten worden. Die Dimethylbenzole werden aus dem betreffenden Chlor- oder Bromtoluol und Jodmethyl mittelst Natrium, das Aethylbenzol aus Chlorbenzol und Jodäthyl mittelst Natrium dargestellt. Die Xylole sieden bei etwa 140°, das Aethylbenzol bei 133°, und gleichen in ihren Eigenschaften dem Benzol und Toluol. Es sind Chlor-, Brom-, Jod- und Nitrosubstitutionsproducte dieser Kohlenwasserstoffe bekannt.

Die Phenole der Xylole und des Aethylbenzols sind zum Theil bekannt. Sie besitzen die für alle Phenole charakteristischen Eigenschaften, unterscheiden sich aber vom eigentlichen Phenol C_6H_6O so wenig, dass sie übergangen werden können. Ebenso braucht ein von einem Dimethylbenzol sich herleitender Alkohol, $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_2OH\end{cases}$, welcher Toluylalkohol heisst, hier nicht näher beschrieben zu werden.

Höheres Interesse gewähren die von den Xylolen und dem Aethylbenzol sich herleitenden Säuren:

$$C_6H_4\langle{}^{CH_3}_{CO_2H},\quad C_6H_4\langle{}^{CO_2H}_{CO_2H}\quad \text{und}\quad C_6H_5 . CH_2 . CO_2H.$$

Behandelt man nämlich ein Dimethylbenzol mit oxydirenden Mitteln, so wird das Methyl in Carboxyl oxydirt, und man erhält je nach der Energie der Oxydation:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\COOH\end{cases}$$ Toluylsäure,

oder $$C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$$ Phtalsäure.

Versucht man das Aethylbenzol zu oxydiren, so wird der Kohlenstoff des Aethyls, welcher mit dem Benzolkern verbunden ist, oxydirt und man erhält neben Kohlensäure Benzoësäure:

$$C_6H_5{}^-CH_2{}^-CH_3 + 3\,O_2 = C_6H_5COOH + CO_2 + 2\,H_2O.$$

Es ist aber eine der Toluylsäure isomere Säure des Aethylbenzols bekannt, die Benzoëssigsäure oder Alphatoluylsäure $C_6H_5{}^-CH_2{}^-COOH$.

Es giebt demnach drei Toluylsäuren und drei Phtalsäuren, und den Toluylsäuren schliesst sich noch die Alphatoluylsäure an. Von den Toluylsäuren sind mit Sicherheit zwei nachgewiesen, welche beide, ebenso wie die Alphatoluylsäure, der Benzoësäure ähnliche, krystallisirende Substanzen sind, die sich hauptsächlich durch ihren Schmelzpunkt unterscheiden. Die beiden Toluylsäuren nämlich schmelzen bei 102^0 und bei 175^0, die Alphatoluylsäure, welche man aus dem Benzylcyanid $C_6H_5{}^-CH_2CN$ (s. S. 215) dargestellt hat, bei 165^0.

An die Alphatoluylsäure oder Benzoëssigsäure reiht sich die Benzoglycolsäure oder Mandelsäure an: $C_6H_5 . CH(OH) . COOH$, diese steht also zur Benzoëssigsäure in demselben Verhältniss, wie die Glycolsäure zur Essigsäure:

$C_6H_5 . CH_2 . COOH$ Benzoëssigsäure	$C_6H_5 . CH(OH) . COOH$ Benzoglycolsäure
$H . CH_2 . COOH$ Essigsäure	$H . CH(OH) . COOH$ Glycolsäure

Die Mandelsäure wird durch Kochen eines Gemisches von Bittermandelöl und Blausäure mit Salzsäure dargestellt:

$$C_6H_5 . CHO + CNH + 2\,H_2O = C_6H_5 . CH(OH) . COOH + NH_3,$$

also in analoger Reaction wie die Milchsäure aus dem Acetaldehyd (S. 100).

Durch Oxydation giebt sie sogleich Bittermandelöl und Kohlensäure, darauf Benzoësäure, durch Reduction mittelst Jodwasserstoffsäure wird sie in Alphatoluylsäure übergeführt.

Werden die Toluylsäuren mit Oxydationsmitteln behandelt, so wird auch das zweite Methyl in Carboxyl verwandelt, es entstehen dann Verbindungen von der Formel $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CO_2H\\CO_2H\end{smallmatrix}$. Diese Dicarbonsäuren des Benzols heissen Phtalsäuren, sind zweibasisch und sind in den drei möglichen isomeren Gliedern bekannt.

1) Phtalsäure $C_6H_4\left\{\begin{smallmatrix}1\,CO_2H\\2\,CO_2H\end{smallmatrix}\right.$. Sie wird am besten aus einem Kohlenwasserstoff Naphtalin $C_{10}H_8$, (welchen wir später kennen lernen werden), durch Oxydation mittelst Chlor dargestellt. Sie ist eine in glänzenden Blättchen krystallisirende, in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche zweibasische Säure, welche beim Erhitzen zuerst (bei 175^0) schmilzt, dann in Wasser und Phtalsäureanhydrid $C_6H_4\left\{\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}\right\rangle O$ zerfällt. Es sind verschiedene Chlor und Nitrosubstitutionsproducte von ihr bekannt.

2) Isophtalsäure $C_6H_4\left\{\begin{smallmatrix}1\,CO_2H\\3\,CO_2H\end{smallmatrix}\right.$, wird am besten durch Oxydation des im Steinkohlentheer enthaltenen Xylols dargestellt. Es ist eine in feinen Nadeln krystallisirende, erst über 300^0 schmelzende Säure, die auch in heissem Wasser schwierig löslich ist.

3) Terephtalsäure $C_6H_4\left\{\begin{smallmatrix}1\,CO_2H\\4\,CO_2H\end{smallmatrix}\right.$, wird neben der Isophtalsäure bei der Oxydation des im Steinkohlentheer enthaltenen Xylols erhalten. Sie bildet ein amorphes Pulver, das erst in hoher Temperatur schmilzt, und fast ganz unzersetzt sublimirt.

Alle drei Phtalsäuren liefern bei der Destillation mit Kalk Benzol:

$$C_6H_4(CO_2H)_2 = C_6H_6 + 2\,CO_2.$$

Von den vielen anderen Derivaten der Kohlenwasserstoffe C_8H_{10} wollen wir nur noch die Amidoproducte kurz erwähnen. Das im Steinkohlentheer enthaltene Gemenge

von Dimethylbenzolen, die Xylole, sind durch Salpetersäure in die Nitroxylole, und diese durch Reduction in Amidoxylole übergeführt worden. Natürlich bilden diese Amidoxylole ein Gemenge von einander ausserordentlich ähnlichen isomeren Stoffen, deren Trennung bis jetzt nicht gelungen ist, und welche daher den gemeinschaftlichen Namen Xylidin tragen. Das Xylidin ist eine dem Anilin sehr ähnliche, bei 216^0 siedende, ölige Flüssigkeit, welche unter dem Einfluss derselben chemischen Agentien analoge Abkömmlinge wie das Anilin liefert. Das Xylidin besitzt wie das Anilin stark basische Eigenschaften.

Cumol.

Von den Derivaten des Benzols, welche neun unter einander gebundene Kohlenstoffatome besitzen, giebt es drei Trimethylbenzole $C_6H_3(CH_3)_3$, drei Methyl-Aethylbenzole $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$ und zwei Propylbenzole $C_6H_5(C_3H_7)$, (Propyl- und Isopropylbenzol), alle C_9H_{12} zusammengesetzt.

Im Steinkohlentheer kommt ein Gemenge von Trimethylbenzolen vor und ist Pseudocumol genannt worden, ferner entsteht aus dem Aceton C_3H_6O durch wasserentziehende Substanzen ein Trimethylbenzol, das Mesitylen:

$$3\,CH_3{-}CO{-}CH_3 = C_6H_3(CH_3)_3 + 3\,H_2O.$$

Diese eigenthümliche Condensation des Acetons entsteht dadurch, dass jedes Molecül desselben seinen Sauerstoff mit je zwei Wasserstoffatomen eines anderen Molecüls vereinigt austreten lässt, so dass demnach doppelte Bindung zwischen je zwei Molecülresten eintritt. Dieses Trimethylbenzol besitzt die drei Methyle in der Stellung 1.3.5.

Endlich ist noch ein drittes durch Methylirung eines Xylols künstlich dargestelltes Trimethylbenzol bekannt. Diese Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich hauptsächlich durch die Verschiedenheit ihrer Nitroproducte. Von den drei Methyläthylbenzolen ist nur eins bekannt, dargestellt durch Aethylirung des Toluols.

Das Propylbenzol oder Cumol wird durch Destillation der Cuminsäure mit Kalk erhalten, und endlich ist aus Isopropylbromid und Brombenzol das Isopropylbenzol dargestellt worden.

Die Trimethylbenzole liefern je nach der Energie der Einwirkung drei Oxydationsproducte:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\COOH\end{cases},\quad C_6H_3\begin{cases}CH_3\\COOH,\\COOH\end{cases}\quad C_6H_3\begin{cases}COOH\\COOH,\\COOH\end{cases}$$

das Methyläthylbenzol dagegen entweder:

$$C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\COOH\end{cases} \text{ oder } C_6H_4\begin{cases}COOH\\CH_3\end{cases} \text{ und } C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases},$$

weil das Aethyl sich ebenfalls in Carboxyl oxydirt. Die Propylbenzole endlich liefern nur Benzoësäure C_6H_5COOH.

Die drei Trimethylbenzole sieden zwischen 163°—165°, das Methyläthylbenzol bei 159°, das Propylbenzol oder Cumol bei 152°.

Aus einem im Steinkohlentheer vorkommenden Trimethylbenzol (Pseudocumol), in welchem die drei Methyle wahrscheinlich die Stellung 1.3.4. besitzen, wird durch Oxydation mittelst verdünnter Salpetersäure erhalten:

die Xylylsäure $C_6H_3\begin{cases}1CH_3\\3CH_3\\4CO_2H\end{cases}$,

welche in bei 126° schmelzenden Prismen krystallisirt;

und die Paraxylylsäure $C_6H_3\begin{cases}1CH_3\\3COOH,\\4CH_3\end{cases}$

welche in bei 163° schmelzenden Prismen krystallisirt,

ferner die Xylidinsäure $C_6H_3\begin{cases}1CH_3\\3COOH,\\4COOH\end{cases}$

welche amorph ist und bei 291° schmilzt.

Aus dem aus Aceton erhaltenen Mesitylen $C_6H_3\begin{cases}1CH_3\\3CH_3\\5CH_3\end{cases}$ entstehen durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure:

die Mesitylensäure $C_6H_3\begin{cases}1CH_3\\3CH_3\\5COOH\end{cases}$,

welche in bei 166° schmelzenden Nadeln krystallisirt,

die Uvitinsäure $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\COOH,\\COOH\end{cases}$

welche in bei 288° schmelzenden Nadeln krystallisirt, und endlich

die Trimesinsäure $C_6H_3\begin{cases}COOH\\COOH,\\COOH\end{cases}$

welche in Prismen krystallisirt, in Wasser löslich ist, bei 300° schmilzt und unzersetzt sublimirt.

Ausser der Trimesinsäure sind noch die beiden anderen mit ihr isomeren Tricarbonsäuren des Benzols bekannt, welche aus der später zu erwähnenden Mellithsäure dargestellt sind: die Trimellithsäure und die Hemimellithsäure:

$$C_6H_3\begin{cases}COOH\\COOH.\\COOH\end{cases}$$

Das dritte Trimethylbenzol ist noch nicht untersucht.

Vom Methyläthylbenzol ist durch Oxydation nur die Dicarbonsäure erhalten worden $C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$, und zwar Terephtalsäure, die Stellung des Methyl und Aethyl ist also 1.4. Eine andere Säure, welche sich ebenfalls von demselben Methyläthylbenzol ableitet, insofern in ihr die Stellung der Seitenketten 1.4 ist, jedoch nicht direct aus Methyläthylbenzol, sondern aus Diäthylbenzol erhalten worden ist, ist die

Aethylbenzoësäure $C_6H_4\begin{cases}C_2H_5\\COOH\end{cases}$.

Sie krystallisirt in kleinen Prismen und schmilzt bei 110°.

Vom Propylbenzol leitet sich her, ist aber nicht daraus darstellbar die Benzopropionsäure oder Hydrozimmtsäure $C_6H_5.CH_2.CH_2.COOH$. Sie entsteht aus der Zimmtsäure durch nascirenden Wasserstoff, bildet bei 47° schmelzende Blättchen, ist leicht löslich in heissem Wasser, und geht durch Oxydation in Bittermandelöl und Benzoësäure über. Sie ist isomer mit der Xylylsäure, Paraxylylsäure, Mesitylensäure und Aethylbenzoësäure.

Es leitet sich ferner vom Propylbenzol eine Gruppe von Körpern ab, die in der Natur vorkommen und zum Cumol in derselben Beziehung stehen wie der Allylalkohol mit seinem Aldehyd und seiner Säure zum Propylwasserstoff, nämlich der Zimmtalkohol, der Zimmtaldehyd und die Zimmtsäure:

$HCH_2{-}CH_2{-}CH_3$ Propylwasserstoff	$C_6H_5CH_2.CH_2.CH_3$ Cumol
$HCH{=}CH{-}CH_2(OH)$ Allylalkohol	$C_6H_5.CH{=}CH{-}CH_2(OH)$ Zimmtalkohol
$HCH{=}CH{-}CHO$ Acroleïn	$C_6H_5.CH{=}CH{-}CHO$ Zimmtaldehyd
$HCH{=}CH{-}COOH$ Acrylsäure	$C_6H_5.CH{=}CH{-}COOH$ Zimmtsäure.

Im flüssigen Storaxbalsam findet sich ein Körper, der durch Auskochen des Storax mit Natriumcarbonat gereinigt und aus Alkoholäther umkrystallisirt, einen bei 50° schmelzenden, geruch- und geschmacklosen Körper darstellt. Er heisst Styracin und ist der Zimmtsäureäther des Zimmtalkohols $C_9H_9O.C_9H_7O$. Durch Kochen mit Kalilauge wird das Styracin zerlegt in Zimmtalkohol und Zimmtsäure:

$$C_9H_9O.C_9H_7O + H_2O = C_9H_{10}O + C_9H_8O_2.$$

Zimmtalkohol $C_6H_5{}^-CH{}^=CH{}^-CH_2(OH)$ oder $C_9H_{10}O$, ist also Benzoallylalkohol. Er wird aus dem Styracin dargestellt, wobei er mit den Wasserdämpfen überdestillirt, und als farbloses Oel auf dem Wasser schwimmt. Nach einiger Zeit erstarrt dieses Oel zu langen, glänzenden Nadeln, welche Hyacinthengeruch besitzen, bei 33° schmelzen, und unverändert bei 250° destilliren. Der Zimmtalkohol löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Mit Borsäureanhydrid erwärmt, geht er in Zimmtäther $C_9H_9.O.C_9H_9$ über, welcher bei gewöhnlicher Temperatur eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit darstellt. Mit gasförmiger Salzsäure digerirt, liefert der Alkohol Zimmtchlorid oder Styrylchlorid $C_6H_5CH{}^=CH{}^-CH_2Cl = C_9H_9Cl$, ein in Wasser unlösliches Oel, welches durch alkoholisches Ammoniak in Styrylamin $C_9H_9NH_2$ verwandelt wird.

Durch Oxydation geht der Zimmtalkohol in Zimmtaldehyd und Zimmtsäure über.

Zimmtaldehyd $C_6H_5.CH{}^=CH{}^-CHO$ oder C_9H_8O. Der Zimmtaldehyd entsteht durch Oxydation des Zimmtalkohols, ferner aus Bittermandelöl und Aldehyd, wenn die Mischung beider mit Salzsäure erhitzt wird:

$$C_6H_5.CHO + CH_3.CHO = C_6H_5CH{}^=CH{}^-CHO + H_2O.$$

Diese Vereinigung zweier Aldehyde unter Austritt von Wasser, Condensation, haben wir bereits beim gewöhnlichen Aldehyd kennen gelernt. Zwei Molecüle desselben treten beim Digeriren mit Salzsäure unter Wasserabspaltung zusammen und erzeugen den Crotonaldehyd (s. S. 77 und 121):

$$CH_3{}^-CHO + CH_3{}^-CHO = CH_3{}^-CH{}^=CH{}^-CHO + H_2O.$$

Der Zimmtaldehyd kommt aber auch in der Natur vor, und bildet den Hauptbestandtheil des Zimmtöls, aus welchem er gewöhnlich dargestellt wird und daher Zimmtöl

heisst. Er ist eine farblose, in Wasser unlösliche und darin untersinkende Flüssigkeit, die nach Zimmt riecht, sich als Aldehyd mit sauren schwefligsauren Alkalien verbindet, und sich schon durch den Sauerstoff der Luft zu Zimmtsäure oxydirt.

Zimmtsäure $C_6H_5 . CH{=}CH{-}COOH$ oder $C_9H_8O_2$. Die Zimmtsäure wird neben dem Zimmtalkohol aus dem Styracin gewonnen. Im flüssigen Storax ist sie neben dem Styracin vorhanden, und wird durch die Behandlung mit Natriumcarbonat von ihm entfernt, da sie die Kohlensäure des Natriumcarbonats austreibt und sich in ihr in Wasser lösliches Natriumsalz verwandelt. Wird diese Lösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, so wird die Zimmtsäure in Freiheit gesetzt und ausgefällt. Sie kommt aber auch in altem Zimmtöl vor, weil der Zimmtaldehyd sich allmählich zu Zimmtsäure oxydirt.

Sie krystallisirt in bei 133^0 schmelzenden, bei 300^0 siedenden prismatischen Krystallen, ist schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser löslich, liefert mit Chlor, Brom, Jod und Salpetersäure Substitutionsproducte, und tauscht ihren Carboxylwasserstoff gegen Metalle und Kohlenwasserstoffe aus, bildet also Salze und Aether.

Mit Phosphorpentachlorid behandelt liefert sie Cinnamylchlorid C_9H_7OCl, ein durch Wasser wieder zu Zimmtsäure sich zersetzendes Oel, welches mit Ammoniak Cinnamylamid $C_9H_7ONH_2$ giebt. Durch Oxydation geht sie in Bittermandelöl und Benzoësäure über, durch nascirenden Wasserstoff in Hydrozimmtsäure oder Benzopropionsäure. Zimmtsaures Natrium und Cinnamylchlorid geben Zimmtsäureanhydrid $\begin{matrix} C_9H_7O \\ C_9H_7O \end{matrix}\Big\rangle O$, eine farblose, bei 127^0 schmelzende, krystallinische Masse, die ihrerseits wieder Substitutionsproducte liefert.

Wird Zimmtsäure mit Kalk destillirt, so spaltet sie analog der Benzoësäure etc. Kohlensäure ab und liefert einen Kohlenwasserstoff C_8H_8 Styrol:

$$C_9H_8O_2 = C_8H_8 + CO_2.$$

Das Styrol oder Cinnamol $C_6H_5 . CH{=}CH_2$ oder C_8H_8, kommt im flüssigen Storax vor und ist eine farblose,

stark lichtbrechende Flüssigkeit, die dem Benzol ähnlich riecht und bei 146° siedet. Es ist in Wasser unlöslich. Wird es in verschlossenen Gefässen auf 200° erhitzt, so wird es in eine feste und geruchlose Masse verwandelt, in ein polymeres Styrol, Metastyrol, wahrscheinlich $3 C_8H_8$, welches bei 320° wieder in das gewöhnliche Styrol sich zurückverwandelt. Mit Salzsäure auf 170° erhitzt, geht es in eine ölige Flüssigkeit über, wahrscheinlich $2C_8H_8$, Distyrol. Durch Salpetersäure wird es nitrirt, Brom liefert dagegen ein Additionsproduct, $C_8H_8Br_2$ oder $C_6H_5 . CHBr{-}CH_2Br$.

Das Styrol ist Benzoäthylen:

$$\underset{\text{Aethylen}}{HCH{=}CH_2} \qquad \underset{\text{Styrol}}{C_6H_5 . CH{=}CH_2}.$$

In der Natur kommen zwei Aether der Zimmtsäure vor:

1) Zimmtsäure-Benzyläther oder Cinnameïn, $C_9H_7O_2 . C_7H_7$, im Peru- und Tolubalsam enthalten; kleine, glänzende, angenehm riechende und scharf gewürzhaft schmeckende Prismen, die bei 39° schmelzen, und

2) Zimmtsäure - Zimmtäther, Styracin $C_9H_7O_2 . C_9H_9$, farblose Nadeln, ohne Geruch und Geschmack, die bei 50° schmelzen und im flüssigen Storax enthalten sind.

Zur Zimmtsäure steht in naher Beziehung die Cumarsäure $C_9H_8O_3 = C_6H_4\begin{cases}1\,OH\\2\,CH{=}CH{-}CO_2H\end{cases}$, sie ist also Oxyzimmtsäure. Sie wird aus dem gleich zu beschreibenden Cumarin erhalten, und krystallisirt in farblosen, bei 195° schmelzenden Nadeln, die in heissem Wasser löslich sind. Mit Kaliumhydrat geschmolzen, liefert sie Essigsäure und Salicylsäure:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}1\,OH\\2\,CH{=}CH{-}CO_2H\end{matrix}\right. + 2\,KHO = C_6H_4\begin{cases}1\,OH\\2\,CO_2K\end{cases} + CH_3{-}CO_2K + H_2.$$

Cumarsäure-Anhydrid oder Cumarin

$$C_6H_4\begin{cases}O\text{———}\\CH{=}CH{-}CO\end{cases}$$

kommt in vielen Pflanzen vor, z. B. im Waldmeister (*Asperula odorata*), in den Tonkabohnen etc. Es ist auch synthetisch dargestellt worden aus der Natriumverbindung des Salicylaldehyds und Essigsäureanhydrid.

Zuerst bildet sich neben essigsaurem Natrium die Acetylverbindung des Salicylaldehyds:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}ONa\\CHO\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\right\rangle O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O{-}CO{-}CH_3\\CHO\end{matrix}\right. + CH_3{-}CO_2Na;$$

diese aber spaltet bei hoher Temperatur 1 Mol. Wasser ab und liefert Cumarin: *)

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}O{-}CO{-}CH_3\\CHO\end{matrix}\right. = \underset{\text{Cumarin}}{C_6H_4\left\{\begin{matrix}O{-}CO{-}CH\\CH\,/\!\!/\end{matrix}\right.} + H_2O.$$

Das Cumarin $C_9H_6O_2$ bildet farblose, bei 76° schmelzende, bei 290° siedende, säulenförmige Krystalle. Es besitzt einen starken Geruch, welcher in verdünntem Zustande vollkommen dem des Waldmeisters gleich ist. Mit Kalilauge gekocht, nimmt es Wasser auf und verwandelt sich in Cumarsäure.

Mit nascirendem Wasserstoff in Berührung nimmt das Cumarin ein Molecül Wasserstoff neben einem Molecül Wasser auf und verwandelt sich in Melilotsäure $C_9H_{10}O_3$.

$$C_9H_6O_2 + H_2O + H_2 = C_9H_{10}O_3.$$

Die Melilotsäure (oder Hydrocumarsäure) hat also zur Cumarsäure dieselbe Beziehung, wie die Hydrozimmtsäure zur Zimmtsäure. Sie kommt mit Cumarin verbunden im Steinklee vor und wird daraus dargestellt. Sie bildet lange, farblose, bei 82° schmelzende Krystallnadeln, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Bei der Destillation spaltet die Melilotsäure Wasser ab und bildet ihr Anhydrid:

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}O\text{————————}|\\CH_2{-}CH_2{-}CO\end{matrix}\right. \text{(Hydrocumarin).}$$

*) Solche Wasserabspaltung bei aldehydartigen Körpern haben wir in anderer Weise bei der künstlichen Darstellung des Zimmtaldehyds erst gesehen.

Da das Cumarin künstlich aus Natriumsalicylaldehyd und Essigsäureanhydrid erhalten werden kann, so kann man auch Homologe des Cumarins darstellen, wenn man statt des Essigsäureanhydrids, Propionsäureanhydrid, Buttersäureanhydrid etc. anwendet.

Aus der im Kaffee vorkommenden Kaffeegerbsäure, einem Glucosid, erhält man die Kaffeesäure oder Dioxyzimmtsäure $C_9H_8O_4 = C_6H_3(OH)_2CH{=}CH{-}COOH$, welche in gelben Blättchen krystallisirt, mit Eisenchlorid sich grasgrün färbt, durch schmelzendes Kaliumhydrat sich in Protocatechusäure $C_6H_3(OH)_2COOH$ und Essigsäure zersetzt, und durch nascirenden Wasserstoff in Hydrokaffeesäure $C_9H_{10}O_4$ übergeht.

Vom Cumarin unterscheidet sich nur durch den Mehrgehalt eines Atoms Sauerstoff das Umbelliferon $C_9H_6O_3$, welches im Seidelbast fertig gebildet vorkommt, sich ausserdem durch Destillation der aus den Umbelliferen dargestellten Harze (Gummi asa foetida, Galbanum etc.) bildet. Seine Constitution ist wahrscheinlich $C_6H_3 \begin{cases} OH \\ O \text{———————} \\ CH{=}CH{-}CO \end{cases}$, es verhält sich also zum Cumarin wie Oxybenzoësäure zur Benzoësäure. Es stellt farblose, bei 240° schmelzende Prismen dar, giebt mit Kaliumhydrat geschmolzen Resorcin $C_6H_4 \begin{cases} 1\,OH \\ 4\,OH \end{cases}$ und geht durch nascirenden Wasserstoff in die Umbellsäure $C_9H_{10}O_4 = C_6H_3(OH)_2CH_2CH_2COOH$ (isomer der Hydrokaffeesäure) über:

$$C_9H_6O_3 + H_2O + H_2 = C_9H_{10}O_4.$$

Cymol.

Von den überaus zahlreichen der Theorie nach möglichen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit zehn Atomen Kohlenstoff sind nur wenige bekannt.

1) Tetramethylbenzole $C_6H_2(CH_3)_4$ sind im Steinkohlentheer enthalten und Cymol genannt worden.

2) Dimethyläthylbenzole $C_6H_3 \begin{cases} (CH_3)_2 \\ C_2H_5 \end{cases}$,

a) aus Monobromxylol und Jodäthyl dargestellt,
b) aus Campher (s. später) erhalten und β Cymol genannt.

3) Diäthylbenzol $C_6H_4(C_2H_5)_2$, aus Monobromäthylbenzol und Jodäthyl erhalten.

4) Methylpropylbenzol $C_6H_4\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\end{cases}$ kommt in der Natur vor, es ist das eigentliche Cymol.

5) Isobutylbenzol $C_6H_5.C_4H_9$ aus Brombenzol und Isobutylbromid $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}H}-CH_2Br$ dargestellt.

Alle diese Kohlenwasserstoffe bilden farblose, aromatisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten. Die Tetramethylbenzole des Steinkohlentheers sieden bei 200—210⁰, das Diäthylbenzol bei 179⁰, das Dimethyläthylbenzol, welches aus Monobromxylol und Bromäthyl mittelst Natrium erhalten worden ist, siedet bei 183⁰, das Methylpropylbenzol aus Campher (β Cymol) siedet bei 173⁰, das im Römisch Kümmelöl enthaltene Cymol (α Cymol) bei 175⁰, und das Isobutylbenzol bei 159⁰.

Von diesen Kohlenwasserstoffen leiten sich her das Thymol, welches das Phenol des α Cymols ist, $C_6H_3\begin{cases}OH\\CH_3\\C_3H_7\end{cases} = C_{10}H_{14}O$. Das Thymol bildet einen Bestandtheil des Thymianöls, krystallisirt in dünnen Tafeln von charakteristischem Geruch und brennendem Geschmack, schmilzt bei 44⁰ und siedet bei 230⁰; ferner ebenfalls vom α Cymol sich herleitend:

Cuminalkohol $C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\C_3H_7\end{cases}$,

Cuminaldehyd $C_6H_4\begin{cases}CHO\\C_3H_7\end{cases}$ und

Cuminsäure $C_6H_4\begin{cases}COOH\\C_3H_7\end{cases}$,

von denen der Aldehyd im Römisch Kümmelöl vorkommt und zur Darstellung des Alkohols und der Säure dient.

Dagegen sind alle drei Tetracarboxylsäuren des Benzols bekannt, welche aber aus der Mellithsäure erhalten worden sind: die Pyromellithsäure, die Prehnitsäure und die Mellophansäure $C_6H_2(COOH)_4$.

Von den aromatischen Kohlenstoffverbindungen mit mehr als zehn an einander haftenden Kohlenstoffatomen erwähnen wir nur noch die Mellithsäure $C_6(CO_2H)_6$, die Hexacarbonsäure des Benzols:

```
          COOH
           |
           C
         /   \\
COOH-C         C-COOH
     ||        |
COOH-C         C-COOH
         \   //
           C
           |
          COOH
```

Die Mellithsäure oder Honigsteinsäure $C_{12}H_6O_{12}$ findet sich in einem in Braunkohlenlagern vorkommenden Mineral, dem Honigstein, welcher mellithsaures Aluminium ist. Die Mellithsäure krystallisirt in feinen Nadeln, welche beim Erhitzen schmelzen und durch Destillation in Kohlensäure und Pyromellithsäure sich spalten:

$$C_{12}H_6O_{12} = C_{10}H_6O_8 + 2\,CO_2.$$

Mit Kalk destillirt liefert sie neben Calciumcarbonat Benzol.

Reduction der Benzolderivate.

Nach den früher gemachten Ausführungen ist im Benzolkern je ein Atom Kohlenstoff mit zwei anderen so verbunden, dass es mit dem einen von beiden durch einfache, mit dem anderen durch doppelte Bindung zusammenhängt:

```
      H
      C
    /   \\
 HC       CH
 ||       |
 HC       CH
    \   //
      C
      H
```

Unter geeigneten Bedingungen können die doppelten Bindungen sämmtlich oder zum Theil zu einfachen aufgelöst

und so Körper erhalten werden, welche sich von den Kohlenwasserstoffen ableiten:

```
      H               H2              H2
      C               C               C
    /   \\          /   \           /   \
  HC     CH       HC     CH2     H2C     CH2
  ||     |        ||     |        |       |
  HC     CH2      HC     CH2     H2C     CH2
    \   /           \   /           \   /
      C               C               C
      H2              H2              H2
```

C_6H_8; C_6H_{10}; C_6H_{12}.

Immer bleibt aber die Benzolkette geschlossen, ein Oeffnen derselben ohne vollständiges Zerfallen des Molecüls hat bisher noch nicht bewirkt werden können.

Zum Benzol selbst addirt sich unter keinen Umständen durch reducirende Mittel Wasserstoff, dagegen mit Leichtigkeit Chlor. Leitet man Chlor in Benzol, so erhält man Benzolhexachlorid $C_6H_6Cl_6$ oder

```
        HCl
         C
   H  /     \  H
   Cl C       C Cl
      |       |
   H  |       |  H
   Cl C       C Cl
      \     /
         C
        ClH
```

In gleicher Weise wie Chlor alle drei Doppelbindungen im Benzol lösend, wirkt unterchlorige Säure HClO. Trägt man Benzol in eine wässerige Lösung von unterchloriger Säure, so erhält man einen Körper $C_6H_9Cl_3O_3$

$$C_6H_6 + 3ClHO = C_6H_9Cl_3O_3$$

oder $C_6H_6Cl_3(OH)_3$. Die drei Cl werden beim Behandeln dieser Substanz mit Kaliumhydrat durch Hydroxyl ausgetauscht, es entsteht Phenose $C_6H_6(OH)_6 = C_6H_{12}O_6$, also ein wie Traubenzucker etc. zusammengesetzter Körper.

Die Constitution dieser beiden Substanzen ist:

```
          OHH                        OHH
           C                          C
         /   \                      /   \
  Cl   C       C  Cl        OH   C       C  OH
  H    |       |  H         H    |       |  H
  OH   C       C  OH        OH   C       C  OH
  H      \   /    H         H      \   /    H
           C                          C
          ClH                        OHH
   Trichlorphenose.              Phenose.
```

Die Phenose ist nicht gährungsfähig.

Obwohl nun Benzol selbst durch Wasserstoff nicht reducirt wird, d. h. obwohl Wasserstoff die doppelten Bindungen im Benzol selbst zu einfachen aufzulösen nicht vermag, so kann doch eine solche Reduction bewirkt werden, sobald der Wasserstoff des Benzolkerns durch die Carboxyl- oder Methylgruppe ersetzt ist. So kann z. B. die Phtalsäure drei Reductionsproducte liefern (Hydrophtalsäuren):

Phtalsäure:	$C_6H_4\,(CO_2H)_2$,
Hydrophtalsäure:	$C_6H_6\,(CO_2H)_2$ = Phtalsäure + 2 H,
Tetrahydrophtalsäure:	$C_6H_8\,(CO_2H)_2$ = Phtalsäure + 4 H,
Hexahydrophtalsäure:	$C_6H_{10}(CO_2H)_2$ = Phtalsäure + 6 H.

Benzoësäure C_6H_5COOH giebt mit Natriumamalgam behandelt Hydrobenzoësäure $C_6H_9COOH = C_7H_{10}O_2$, eine flüchtige, bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Säure, welche durch den Sauerstoff der Luft sich wieder in Benzoësäure zurückverwandelt.

Es addiren sich demnach zur Benzoësäure vier Wasserstoffatome.

Phtalsäure und Terephtalsäure geben bei der Behandlung mit Natriumamalgam Hydrophtalsäure und Hydroterephtalsäure $C_8H_8O_4$. Beide sind feste Körper und bilden als zweibasische Säuren zwei Reihen von Salzen.

Erhitzt man aber Phtalsäure mit Jodwasserstoffsäure (welche in hoher Temperatur sehr energisch reducirend wirkt) auf 250°, so erhält man Hexahydrophtalsäure $C_8H_{12}O_4$. Auf anderem Wege (durch Destillation der Hydropyromellithsäure) hat man Tetrahydrophtalsäure $C_8H_{10}O_4$ erhalten.

Die Tetrahydrophtalsäure nimmt noch ein Molecül Brom auf und geht in die Säure $C_8H_{10}Br_2O_4$ über, welche ihrerseits die beiden

Brom nach einander gegen Hydroxyl auszutauschen und die Verbindungen $C_8H_{10}Br(OH)O_4$, Brommalophtalsäure und $C_8H_{10}(OH)_2O_4$, Tartrophtalsäure, zu liefern vermag.

Diese beiden Säuren verdanken ihren Namen der Analogie mit Bromäpfelsäure und Weinsäure:

$$\begin{matrix} HCBr-CO_2H \\ HC(OH)-CO_2H \end{matrix} \qquad C_4H_8\langle\begin{matrix} CBr-CO_2H \\ C(OH)-CO_2H \end{matrix}$$

Bromäpfelsäure — Brommalophtalsäure.

$$\begin{matrix} HC(OH)-CO_2H \\ HC(OH)-CO_2H \end{matrix} \qquad C_4H_8\langle\begin{matrix} C(OH)-CO_2H \\ C(OH)-CO_2H \end{matrix}$$

Weinsäure — Tartrophtalsäure.

und die Hexahydrophtalsäure selbst wäre demnach der Bernsteinsäure analog:

$$\begin{matrix} HCH-CO_2H \\ HCH-CO_2H \end{matrix} \qquad C_4H_8\langle\begin{matrix} CH-CO_2H \\ CH-CO_2H \end{matrix}$$

Bernsteinsäure — Hexahydrophtalsäure

Die Pyromellithsäure $C_6H_2(CO_2H)_4 = C_{10}H_6O_8$ wird ebenso wie die Mellithsäure $C_6(CO_2H)_6 = C_{12}H_6O_{12}$ reducirt zu Hydropyromellithsäure $C_{10}H_{12}O_8$ und Hydromellithsäure $C_{12}H_{12}O_{12}$.

Abweichend von den Carboxylsäuren verhalten sich die vom Benzol sich ableitenden Kohlenwasserstoffe selbst. Während die carboxylirten Benzole so viel Wasserstoff aufzunehmen vermögen, dass alle drei doppelten Bindungen des Benzolkerns zu einfachen aufgelöst werden, nimmt das Toluol, also Methylbenzol, nur zwei Atome Wasserstoff auf, das Xylol oder Dimethylbenzol vier Atome, das Mesitylen oder Trimethylbenzol sechs Atome.

Benzol	C_6H_6,			
Toluol	C_7H_8	wird	zu	C_7H_{10},
Xylol	C_8H_{10}	wird	zu	C_8H_{14},
Mesitylen	C_9H_{12}	wird	zu	C_9H_{18}.

Indigo.

Wir haben nun alle Derivate des Benzols abgehandelt, deren Constitution uns erlaubte, sie in das System einzufügen, und gelangen zu einer für die Technik wichtigen Körpergruppe, die complicirter zusammengesetzt keiner der erwähnten Kohlenstoffreihen unterzuordnen war, zur Indigogruppe.

In verschiedenen Pflanzen (Indigofera-Arten, Isatis Tinctoria oder Waid, Polygonum Tinctorium etc.) kommt ein glucosidartiger Stoff vor, welcher durch Gährung oder durch Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und Indigweiss zerfällt. Dieser in den Pflanzen fertig gebildete Stoff heisst Indican. Das aus ihm entstandene Indigweiss geht nach einiger Zeit an der Luft in Indigblau über. Der im Handel vorkommende Indigo besteht aus mehreren Stoffen, Indigblau, Indigroth, Indigbraun etc., werthvoll in ihm und Hauptbestandtheil ist Indigblau, das wir mit seinen Derivaten beschreiben werden.

Indigblau $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Es wird in reinem Zustande entweder durch vorsichtige Sublimation aus käuflichem Indigo oder aus Indigweiss erhalten. Es stellt ein rein blaues, geschmack- und geruchloses, in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien unlösliches Pulver dar. Rauchende und auch sehr concentrirte Schwefelsäure lösen es unter Bildung von Sulfosäuren auf. Diese Lösung wird in der Färberei benutzt. Das Indigblau vereinigt sich nämlich in zwei Verhältnissen mit dem Schwefelsäurerest $C_{16}H_9N_2O_2 . HSO_3$ Purpursulfosäure, welche in verdünnten Säuren unlöslich ist, und $C_{16}H_8N_2O_2 . 2HSO_3$ Indigblausulfosäure, welche iu verdünnten Säuren löslich ist. Versetzt man daher die Lösung des Indigblaus in Schwefelsäure mit Wasser, so fällt die Purpursulfosäure nieder, während die Indigblausulfosäure in Lösung bleibt.

Behandelt man Indigblau bei Gegenwart von Alkalien mit reducirend wirkenden Stoffen (Schwefelwasserstoff, Eisensulfat etc.), so nimmt es ein Molecül Wasserstoff auf, verliert seine blaue Farbe und verwandelt sich zu Indigweiss:

$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + H_2 = C_{16}H_{12}N_2O_2.$$

Das Indigweiss geht an der Luft wieder in Indigblau über. Wird aber das Indigblau durch starke Reductionsmittel (Zinn und Salzsäure) reducirt, so geht die Reduction weiter, und man erhält einen mit Zinnoxydul verbundenen gelben Körper, welcher an der Luft durch Sauerstoffaufnahme sofort roth wird, und wegen seiner grossen Veränderlichkeit noch nicht hat untersucht werden können, jedoch nicht mehr in Indigblau zurückverwandelt werden kann.

Indigweiss $C_{16}H_{12}N_2O_2$, ist gelblich gefärbt, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Alkalien.

Wenn man Indigblau mit Salpetersäure oder Chromsäure oxydirt, so nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in Isatin $C_{16}H_{10}N_2O_4$.

$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + O_2 = C_{16}H_{10}N_2O_4.$$

Das Isatin $C_{16}H_{10}N_2O_4$ bildet rothbraune prismatische Säulen, ist geruchlos, schmeckt bitter, ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt es und verflüchtigt sich dann unter theilweiser Zersetzung. Chlor und Brom geben Substitutionsproducte, Salpetersäure zerstört es. Es löst sich in kalter Kalilauge mit violetter Farbe, erwärmt man aber diese Lösung, so nimmt das Isatin zwei Molecüle Wasser auf, während die Lösung gelb wird, und es entsteht das Kaliumsalz der Isatinsäure $C_{16}H_{14}N_2O_6$:

$$C_{16}H_{10}N_2O_4 + 2H_2O = C_{16}H_{14}N_2O_6.$$

Beim Erhitzen mit Kaliumhydrat wird das Isatin unter Wasserstoffentwickelung zersetzt in Anilin und Kohlensäure:

$$C_{16}H_{10}N_2O_4 + 8KHO = 2C_6H_7N + 4K_2CO_3 + 2H_2.$$

Das Isatin vereinigt sich mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallinischen Verbindungen. (Wir werden bald sehen, dass es ein Keton ist).

Reductionsmittel wirken auf Isatin in zwei Richtungen ein. Nascirender Wasserstoff addirt ihm zunächst in zwei Phasen je ein Molecül Wasserstoff und entzieht dem so entstandenen Producte alsdann bei weiterer Reduction ebenfalls in zwei Phasen je ein Molecül Sauerstoff, so dass vier Reductionskörper aus ihm erhalten werden können:

	Isatin	$C_{16}H_{10}N_2O_4$,
1)	Isatid	$C_{16}H_{12}N_2O_4$ = Isatin + 2H,
2)	Dioxindol	$C_{16}H_{14}N_2O_4$ = Isatin + 4H,
3)	Oxindol	$C_{16}H_{14}N_2O_2$ = Isatin + 4H — 2O,
4)	Indol	$C_{16}H_{14}N_2$ = Isatin + 4H — 4O.

Das Isatid, $C_{16}H_{12}N_2O_4$, ist ein schmutzig weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches Substitutionsproducte liefert. Es entsteht durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Isatin.

Das Dioxindol, $C_{16}H_{14}N_2O_4$, entsteht aus dem Isatin durch die Einwirkung von Natriumamalgam. Es ist ein gelber, in Prismen krystallisirender, in heissem Wasser ziemlich leicht löslicher Körper, der mit Säuren Verbindungen eingeht, aber auch gegen Metalle vier Atome Wasserstoff austauscht. Lässt man die Einwirkung des Natriumamalgams auf Isatin in der Weise erfolgen, dass die Lösung stets sauer bleibt, so schreitet die Lösung bis zum Oxindol vor.

Das Oxindol, $C_{16}H_{14}N_2O_2$, ist ein in farblosen Nadeln krystallisirender Körper, schmilzt bei 120°, ist in heissem Wasser leicht löslich, und kann, ohne Zersetzung zu erleiden, destillirt werden. Es liefert ebenfalls Metallverbindungen und vereinigt sich auch mit Säuren.

Das Indol, $C_{16}H_{14}N_2$, endlich entsteht durch Destillation des Oxindols über Zinkstaub, ist eine leicht schmelzende, in hoher Temperatur unzersetzt destillirende, krystallinische Substanz, welche einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn kirschroth färbt.

Reducirt man das Isatin nicht durch nascirenden Wasserstoff (wodurch, wie wir gesehen haben, zuerst die Reaction in der Weise verläuft, dass Wasserstoff hinzuaddirt wird), sondern direct durch Sauerstoffentziehung (und es eignet sich hier Phosphor in Phosphorchlorid gelöst am besten), so wird Indigblau wieder regenerirt.

Das Indigblau wird durch Kochen mit Kalilauge bei Luftzutritt allmählig in Amidosalicylsäure (Anthranilsäure) zersetzt:

$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2\,H_2O + 2\,O_2 = 2\,C_6H_4\begin{cases}NH_2\\COOH\end{cases} + 2\,CO_2.$$

Das Indigblau sowohl wie das Indol sind künstlich dargestellt worden. Wir werden die des Indigblaus beschreiben.

Destillirt man ein Gemenge von benzoësaurem und essigsaurem Kalk, so erhält man Methyl-Phenylketon (s. S. 209):

$$C_6H_5{-}CO{-}CH_3\ ^{*)}.$$

Dieser Keton liefert, mit Salpetersäure in der Wärme behandelt, ein syrupartiges Mononitroproduct $C_6H_4(NO_2){-}CO{-}CH_3$, in welchem im Kerne die Stellung der Nitrogruppe zu der CO Gruppe 1,2 ist. Durch Erhitzen des Nitroketons spalten sich aus zwei Molecülen des Ketons zwei Molecüle Wasser ab,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO(O)\\CO{-}CH(H_2)\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}NO(O)\text{———}\\CH(H)_2{-}CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$

$$= C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO\qquad NO\text{———}\\CO{-}CH{=}CH{-}CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4.$$

---

*) Es ist ja dies die allgemein gültige Darstellungsweise aller Ketone.

Dieses Product endlich liefert mit Zinkstaub reducirt durch Verlust des am Stickstoff haftenden Sauerstoffs **Indigblau**:

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} N=N\text{———————} \\ CO-CH=CH-CO \end{matrix} \right\rangle C_6H_4.$$

Wir haben also somit die Constitution des Indigos gefunden und können die seiner Derivate jetzt leicht entwickeln.

Im Indigblau hängen also die beiden Benzolringe an einander durch die beiden N und durch die beiden CO. Die Gruppe $-N=N-$ erinnert uns sofort an einen Azokörper, der, wie wir gesehen haben, leicht Wasserstoff aufnimmt und einen Hydrazokörper liefert. Der zum Indigblau gehörige Hydrazokörper ist aber das **Indigweiss**:

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} NH-NH\text{———————} \\ CO-CH=CH-CO \end{matrix} \right\rangle C_6H_4,$$

welches wie alle Hydrazokörper schon durch den Sauerstoff der Luft in seinen Azokörper, in Indigblau, zurückverwandelt wird.

Durch Oxydation des Indigblaus erhalten wir das **Isatin**:

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} N=N\text{———————————} \\ CO-C(OH)=C(OH)-CO \end{matrix} \right\rangle C_6H_4,$$

welches also ein Azokörper ist; sein Hydrazokörper ist das **Isatid**:

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} NH-NH\text{———————————} \\ CO-C(OH)=C(OH)-CO \end{matrix} \right\rangle C_6H_4.$$

Durch weitere Reduction werden die beiden CO reducirt, man erhält also **Dioxindol**

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} NH-NH\text{———————————————} \\ C(OH)=C(OH)-C(OH)=C(OH) \end{matrix} \right\rangle C_6H_4.$$

und **Oxindol**

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} NH-NH\text{———————————} \\ CH=C(OH)-C(OH)=CH \end{matrix} \right\rangle C_6H_4.$$

Endlich werden die beiden C(OH) noch zu CH reducirt, um **Indol**

$$C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} NH-NH\text{———————} \\ CH=CH-CH=CH \end{matrix} \right\rangle C_6H_4$$

zu liefern. Damit ist auch die Bildung von Anilin und Anthranilsäure aus Indigblau erklärt.

Rückblick.

Werfen wir jetzt noch einmal einen Blick auf die Gesammtheit der vom Benzol sich herleitenden Körper, so bemerken wir zunächst die Fülle von Isomerien, die bei den zwei- und mehrfach substituirten Benzolen statthaben, dann die Verschiedenheit aller Substitutionsproducte in ihren charakteristischen Eigenschaften von den analogen Fettkörpern. Die Chloride, Bromide und Jodide sind, soweit das Chlor etc. nicht etwa in der Seitenkette sich befindet, viel stabiler als die Chloride etc. der Fettkörper, die Hydroxylproducte sind keine Alkohole, sondern nähern sich in ihrem Verhalten den Säuren. Schwefelsäure und Salpetersäure bilden mit besonderer Leichtigkeit Substitutionsproducte, in denen der Schwefelsäurerest SO_2OH oder auch $SO_2^=$, oder der Salpetersäurerest NO_2 Wasserstoff ersetzen u. s. f.

Wir wollen die wichtigsten Derivate des Benzols, in Reihen geordnet, noch einmal hier aufführen.

Hydroxylderivate.

1. Monohydroxylderivate: $C_6H_5(OH)$ Phenol.
2. Dihydroxylderivate: 1) $C_6H_4\begin{cases}1OH\\2OH\end{cases}$ Hydrochinon,

   2) $C_6H_4\begin{cases}1OH\\3OH\end{cases}$ Brenzcatechin,

   3) $C_6H_4\begin{cases}1OH\\4OH\end{cases}$ Resorcin.
3. Trihydroxylderivate: $C_6H_3\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$ Pyrogallussäure.

Die beiden anderen sind nicht bekannt, ebenso wenig die weiteren Hydroxylderivate.

Carboxylderivate.

1. Monocarbonsäure: $C_6H_5CO_2H$ Benzoësäure.
2. Dicarbonsäuren: 1) $C_6H_4\begin{cases}1CO_2H\\2CO_2H\end{cases}$ Phtalsäure,
   2) $C_6H_4\begin{cases}1CO_2H\\3CO_2H\end{cases}$ Isophtalsäure,
   3) $C_6H_4\begin{cases}1CO_2H\\4CO_2H\end{cases}$ Terephtalsäure.
3. Tricarbonsäuren: $C_6H_3(CO_2H)_3$
   1) 1. 2. 3. Hemimellithsäure,
   2) 1. 2. 4. Trimellithsäure,
   3) 1. 3. 5. Trimesinsäure.
4. Tetracarbonsäuren: $C_6H_2(CO_2H)_4$
   1) Pyromellithsäure,
   2) Prehnitsäure,
   3) Melophansäure.
5. Pentacarbonsäure: (unbekannt).
6. Hexacarbonsäure: $C_6(CO_2H)_6$ Mellithsäure.

In anderer Reihenfolge begegnen uns:

1. Benzoameisensäure:
   $C_6H_5CO_2H$ Benzoësäure.
2. Benzoëssigsäure:
   $C_6H_5 . CH_2CO_2H$ Alphatoluylsäure.
3. Benzoglycolsäure:
   $C_6H_5 . CH(OH) . CO_2H$ Mandelsäure.
4. Benzopropionsäure:
   $C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CO_2H$ Hydrozimmtsäure.
5. Bezoacrylsäure:
   $C_6H_5 . CH{=}CH . CO_2H$ Zimmtsäure.

Kohlenwasserstoffe.

1. Benzol C_6H_6 Sdp. 82°.
2. Methylbenzol, Toluol $C_6H_5CH_3 = C_7H_8$. Sdp. 111°.

3. Aethylbenzol $C_6H_5 . C_2H_5 = C_8H_{10}$. Sdp. 132°.
4. Propylbenzol, Cumol $C_6H_5 . C_3H_7 = C_9H_{12}$ Sdp. 153°.
5. Isobutylbenzol $C_6H_5 . C_4H_9 = C_{10}H_{14}$ Sdp. 159°.
6. Amylbenzol $C_6H_5(C_5H_{11}) = C_{11}H_{16}$. Sdp. 193°.
7. Dimethylbenzole, Xylole $C_6H_4(CH_3)_2 = C_8H_{10}$. Sdp. 140°.
8. Methyläthylbenzole $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5) = C_9H_{12}$. Sdp. 160°.
9. Methylpropylbenzol, Cymol $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7) = C_{10}H_{14}$. Sdp. 178°.
10. Diäthylbenzol $C_6H_4(C_2H_5)_2 = C_{10}H_{14}$. Sdp. 178°.
11. Methylamylbenzol $C_6H_4(CH_3)(C_5H_{11}) = C_{12}H_{18}$. Sdp. 213°.
12. Trimethylbenzole*) $C_6H_3(CH_3)_3 = C_9H_{12}$. Sdp. 166°.
13. Dimethyläthylbenzol, Aethylxylol $C_6H_3(CH_3)_2C_2H_5 = C_{10}H_{14}$. Sdp. 184°.
14. Dimethylamylbenzol, Amylxylol $C_6H_3(CH_3)_2C_5H_{11} = C_{13}H_{20}$. Sdp. 233°.

*) Pseudocumole im Steinkohlentheer und das Mesitylen.

Naphtalin.

Im Steinkohlentheer findet sich neben Benzol und seinen Methylsubstituten ein Kohlenwasserstoff, welcher stets sich bildet, wenn organische Stoffe selbst der einfachsten Constitution, wie z. B. Alkohol, Essigsäure, bei Luftabschluss der Rothglühhitze ausgesetzt werden, in vorzüglicher Quantität jedoch, wenn hoch constituirte organische Stoffe bei Rothgluth der trockenen Destillation unterworfen werden. Es ist dies das Naphtalin $C_{10}H_8$. Das Naphtalin muss auch vom Benzol hergeleitet werden, weil es Benzolderivate liefert. Seine Constitution ist folgende:

```
        H       H
        C       C
     //   \   /   \\
   HC       C       CH
   |        ||      |
   HC       C       CH
     \\   /   \   //
        C       C
        H       H
```

in einem Benzolring sind an zwei benachbarten Stellen die Wasserstoffe durch den zweiwerthigen Kohlenwasserstoffrest C_4H_4 oder $-CH=CH-CH=CH-$ vertreten.

Dieser Kohlenwasserstoffrest ist aber nichts anderes als ein Stück Benzolring, da ja die alternirende einfache und doppelte Bindung bei ihm wiederkehrt und er an den anderen Benzolring sich so anschliesst, dass ein neuer Benzolring entsteht. Dadurch gewährt das Naphtalin das Bild eines doppelten, so zu sagen zusammengeschweissten Benzolringes. Man sieht auch sofort, dass das Naphtalin eine Unzahl von Substitutionsproducten liefern kann, dass die Zahl der Iso-

meren noch beträchtlich grösser sein muss, als bei den Benzolderivaten, wir werden jedoch nur wenige wichtige Verbindungen hervorheben.

Das **Naphtalin** $C_{10}H_8$ ist ein weisser, in rhombischen Blättern krystallisirender, eigenthümlich riechender, und brennend schmeckender Körper, welcher bei 79^0 schmilzt und bei 218^0 siedet. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Durch Oxydation mit Salpetersäure wird es in Oxalsäure und Phtalsäure übergeführt (s. später).

$$C_{10}H_8 + 8O = \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} + \underset{\text{Phtalsäure.}}{C_8H_6O_4}$$

Chlor wirkt auf Naphtalin anfänglich nach der Richtung ein, dass es die doppelten Bindungen der Kohlenstoffe auf der einen Seite des Doppelringes zu einfachen löst, sich also hinzuaddirt. Alsdann erst wirkt es substituirend, Wasserstoff ersetzend. So sind bekannt:

Naphtalindichlorid $C_{10}H_8Cl_2$, eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche beim Erhitzen HCl abspaltet und sich in Monochlornaphtalin verwandelt.

Naphtalintetrachlorid $C_{10}H_8Cl_4$, in grossen Rhomboëdern krystallisirende, bei 182^0 schmelzende und beim Destilliren in Dichlornaphtalin und Salzsäure zerfallende Substanz.

Monochlornaphtalin $C_{10}H_7Cl$, aus Naphtalinchlorid darstellbar; farblose, bei 260^0 siedende, ölige Flüssigkeit.

Monochlornaphtalintetrachlorid $C_{10}H_7Cl.Cl_4$, prismatische, bei 130^0 schmelzende Krystalle, welche beim Destilliren Trichlornaphtalin geben.

Dichlornaphtalin $C_{10}H_6Cl_2$. Es sind zwei Isomere bekannt, welche beide krystallisiren und bei 282^0 sieden. Das eine schmilzt bei 36^0, das andere bei 68^0.

Trichlornaphtalin $C_{10}H_5Cl_3$, bei 81^0 schmelzende Prismen.

Tetrachlornaphtalin $C_{10}H_4Cl_4$, bei 130^0 schmelzende nadelförmige Krystalle.

Das Tetrachlornaphtalin ist das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Naphtalin, ebenso wie Naphtalintetrachlorid das letzte Additionsproduct des Naphtalins mit Chlor ist. Vergegenwärtigen wir uns das Constructionsbild des Naphtalins (s. folg. Seite), so sehen wir, dass durch die Einwirkung von Chlor auf Naphtalin die Substitution sowohl wie die Addition (d. h. die Loslösung der doppelten Bindung zu einer einfachen) nur auf der einen Seite des Doppelringes erfolgt

Daraus erklärt sich auch, warum es zwei Dichlornaphtaline giebt. Wir werden gleich weitere Isomeriefälle kennen lernen.

```
     H     Cl                  H    HCl
     C     C                   C    C
   //  \  /  \\              //  \  /  \  H
 HC     C     CCl          HC     C     CCl
  |     ||    |             |     |     |  H
 HC     C     CCl          HC     C     C
   \\  /  \  //              \\  /  \  /  Cl
     C     C                   C    C
     H     Cl                  H    HCl
```

Dieselbe Auflösung der doppelten Kohlenstoffbindung zur einfachen (auf der einen Seite des Doppelrings) kann durch Wasserstoff bewirkt werden, wenn Naphtalin mit Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von Phosphor auf 250⁰ erhitzt wird. Man erhält so Naphtalintetrahydrür $C_{10}H_{12}$, ein bei 205⁰ siedendes Oel.

Endlich ist noch das Perchlornaphtalin bekannt, welches durch Chlor bei Gegenwart von Antimonpentachlorid dargestellt wird. Es schmilzt bei 135⁰.

Brom wirkt in ähnlicher Weise wie Chlor auf Naphtalin ein, nur dass es weniger leicht Additionsproducte liefert. So sind dargestellt worden:

Bromnaphtalin $C_{10}H_7Br$, bei 285⁰ siedendes Oel.
Dibromnaphtalin $C_{10}H_6Br_2$, zwei Isomere.
Tribromnaphtalin $C_{10}H_5Br_3$.
Tetrabromnaphtalin $C_{10}H_4Br_4$.

Durch Salpetersäure erhält man folgende Nitrosubstitutionsproducte des Naphtalins:

Nitronaphtalin $C_{10}H_7(NO_2)$, gelbe, rhombische, bei 43⁰ schmelzende Krystalle.

Dinitronaphtalin $C_{10}H_6(NO_2)_2$. Es giebt zwei Isomeren; das eine schmilzt bei 210⁰, das andere bei 170⁰.

Trinitronaphtalin $C_{10}H_5(NO_2)_3$ bei 214⁰ schmelzende Krystalle.

Tetranitronaphtalin $C_{10}H_4(NO_2)_4$ bei 200⁰ schmelzende Nadeln.

Die Salpetersäure wirkt jedoch nicht nur substituirend auf Naphtalin ein, sondern auch oxydirend, und zwar in der Weise, dass die eine Seite des Naphtalindoppelringes gesprengt wird, zwei Kohlenstoffatome abgespalten werden, während zwei Kohlenstoffatome am Benzolring haften bleiben und so eine Dicarbonsäure entsteht: Phtalsäure.

Neben Phtalsäure wird Oxalsäure gebildet:

```
    H     H                 H
    C     C                 C     COOH
  //  \  /  \\            //  \  /
HC     C     CH         HC     C           COOH
 |     ||     |  + 4 O2 =  |     ||       + |
HC     C     CH         HC     C           COOH
  \\  /  \  //             \\  /  \
    C     C                 C     COOH
    H     H                 H
   Naphtalin              Phtalsäure.    Oxalsäure.
```

Aus den nitrirten Naphtalinen erhält man durch Einwirkung nascirenden Wasserstoffs amidirte Naphtaline (s. S. 254), aus dem Nitronaphtalin ist auch durch Erhitzen mit Zinkstaub Azonaphtalin $C_{10}H_7-N=N-C_{10}H_7$ dargestellt worden.

Mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, liefert das Naphtalin Sulfosäuren. Aber schon von der Monosulfosäure sind zwei isomere Verbindungen bekannt, und man ist zu der Annahme genöthigt, dass das Naphtalin zwei Reihen von Monosubstitutionsproducten liefert, je nachdem das vertretende Element (oder die Atomgruppe) in der Nähe der beiden wasserstofflosen Kohlenstoffe sich befindet oder nicht. Bezeichnen wir mit X das substituirte Element, so wären

```
    H     H                 H     X
    C     C                 C     C
  //  \  /  \\            //  \  /  \\
HC     C     CX         HC     C     CH
 |     ||     |          |     ||     |
HC     C     CH         HC     C     CH
  \\  /  \  //            \\  /  \  //
    C     C                 C     C
    H     H                 H     H
   α-Verbindung            β-Verbindung.
```

Alsdann aber müssten, selbst wenn die Substitution nur in der einen Hälfte des Doppelringes statthat, wie in den weitaus meisten Fällen, vier isomere zweifach substituirte Naphtaline existiren und zwei isomere dreifach substituirte. Bezeichnen wir das den beiden den Doppelring zusammenhaltenden Kohlenstoffen am nächsten liegende Kohlenstoff-

atom mit 1, das diesem nächste mit 2 u. s. f., so würden wir erhalten für:

Monosubstitute	$C_{10}H_7 . 1X$ oder $C_{10}H_7 . 4X$
	$C_{10}H_7 . 2X$ oder $C_{10}H_7 . 3X$
Disubstitute	$C_{10}H_6 . 1. 2 X_2$
	$C_{10}H_6 . 1. 3 X_2$
	$C_{10}H_6 . 1. 4 X_2$
	$C_{10}H_6 . 2. 3 X_2$
Trisubstitute	$C_{10}H_5 . 1. 2. 3 X_3$
	$C_{10}H_5 . 1. 2. 4 X_3$
Tetrasubstitute	$C_{10}H_4 . X_4$ (nur eins möglich).

α Naphtalinsulfosäure $C_{10}H_7 . SO_3H$, entsteht vorzüglich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Naphtalin bei niederer Temperatur, bildet eine zerfliessliche Krystallmasse, welche beim Erhitzen mit Wasser auf 200^0 zerfällt in Schwefelsäure und Naphtalin:

$$C_{10}H_7 . SO_3H + H_2O = C_{10}H_8 + H_2SO_4,$$

Sie ist eine einbasische Säure. Ihr Bleisalz verbrennt beim Erhitzen mit russender Flamme.

β Naphtalinsulfosäure $C_{10}H_7 . SO_3H$, entsteht vorzüglich bei höherer Temperatur, bildet nicht zerfliessende Krystalle und zerfällt nicht beim Erhitzen mit Wasser. Ihr Bleisalz verglimmt beim Erhitzen wie Zunder.

Zugleich mit den Sulfonaphtalinsäuren entsteht eine Disulfonaphtalinsäure $C_{10}H_6 . 2SO_3H$, welche blätterförmig krystallisirt und zweibasisch ist.

Chlor und Salpetersäure geben mit den Sulfosäuren weitere Substitutionsproducte, aber auch hier erstreckt sich die Substitution nur bis auf 4H.

Werden die Naphtalinsulfosäuren mit Kaliumhydrat geschmolzen, so wird die Gruppe SO_3H gegen OH ausgetauscht, und man erhält neben schwefligsaurem Kalium die Hydroxylsubstitute des Naphtalins, die Naphtole.

$$C_{10}H_7 . SO_3H + 2KHO = C_{10}H_7 . OH + K_2SO_3 + H_2O$$
$$C_{10}H_6 . (SO_3H)_2 + 4KHO = C_{10}H_6(OH)_2 + 2K_2SO_3 + 2H_2O.$$

α Naphtol $C_{10}H_7 .(OH)$ wird aus α Naphtalinsulfosäure erhalten und bildet weisse, bei 94^0 schmelzende Nadeln.

β Naphtol $C_{10}H_7(OH)$ wird aus β Naphtalinsulfosäure erhalten und bildet weisse, bei 122° schmelzende Blättchen.

Aus den beiden Naphtolen sind Aether, Sulfosäuren und Nitroproducte dargestellt worden. Ein Dinitronaphtol ist ein gelber Farbstoff (Naphtalingelb), welcher in der Färberei Verwendung findet.

Aus der Naphtalindisulfosäure ist ein Dihydroxylnaphtalin $C_{10}H_6(OH)_2$ dargestellt worden, eine weisse, in Nadeln krystallisirende, in Wasser unlösliche Substanz.

Die Naphtole entsprechen in ihren charakteristischen Eigenschaften vollkommen den Phenolen.

Dem vom Benzol sich herleitenden Chinon $C_6H_4O_2$ (s. S. 185) entspricht auch ein vom Naphtalin derivirender Körper, Naphtochinon genannt $C_{10}H_6O_2$, in welchem die beiden Sauerstoffatome an zwei benachbarten Kohlenstoffen sich befinden.

Das Naphtochinon $C_{10}H_6O_2$ ist ein in rothgelben Nadeln krystallisirender Körper, dessen Lösung fluorescirt. Es selbst ist noch wenig untersucht worden, dagegen einige seiner Derivate.

Dichlornaphtochinon $C_{10}H_4Cl_2O_2$, dargestellt aus dem oben erwähnten Naphtalingelb und chlorsaurem Kalium, bildet goldgelbe, in Wasser unlösliche Nadeln, welche bei 189° schmelzen. Durch Reduction mit schwefliger Säure geht das Dichlornaphtochinon (wie das gew. Chinon in Hydrochinon s. S. 185) in Dichlornaphtohydrochinon $C_{10}H_4Cl_2(OH)_2$ über, welches röthlich gefärbte, bei 140° schmelzende Nadeln bildet. Die Alkalien wirken auf Dichlornaphtochinon in der Richtung ein, dass sie Chlor gegen Hydroxyl austauschen, es entstehen zwei Verbindungen $C_{10}H_4Cl(OH)O_2$ Chloroxynaphtalinsäure und $C_{10}H_4(OH)_2O_2$ Naphtazarin. Wir werden später einen analog constituirten Körper kennen lernen, welcher eine sehr bedeutende Rolle in den Gewerben spielt, das Alizarin.

Phosphorpentachlorid verwandelt das Dichlornaphtochinon in Pentachlornaphtalin $C_{10}H_3Cl_5$, es hat sich also hier die Substitution bis in die zweite Hälfte des Doppelringes erstreckt.

Wird naphtalinsulfosaures Kalium mit Cyankalium vermischt der trockenen Destillation unterworfen, so erhält man Cyannaphtalin $C_{10}H_7CN$:

$$C_{10}H_7.KSO_3 + KCN = C_{10}H_7CN + K_2SO_3.$$

Aus dem α Naphtalinsulfosauren Kalium erhält man das α Cyannaphtalin $C_{10}H_7.CN$, eine bei 37^0 schmelzende und bei 298^0 siedende, krystallinische Substanz, die einmal geschmolzen, auch nach dem Erkalten längere Zeit flüssig bleibt; aus dem β Naphtalinsulfosauren Kalium erhält man das β Cyannaphtalin $C_{10}H_7.CN$, welches bei 66^0 schmilzt und bei 305^0 siedet. Durch Kochen mit Kali gehen beide Cyanide in die entsprechenden Carbonsäuren über:

$$C_{10}H_7CN + 2H_2O = C_{10}H_7.CO_2H + NH_3.$$

Aus dem α Cyannaphtalin erhält man die α Naphtoësäure $C_{10}H_7.CO_2H$, welche weisse, bei 160^0 schmelzende Krystallnadeln darstellt.

Aus dem β Cyannaphtalin erhält man dagegen β Naphtoësäure, welche in bei 184^0 schmelzenden Nadeln krystallisirt. Beide sind einbasische Säuren, deren Salze ebenfalls Isomerie zeigen.

Dicyannaphtaline $C_{10}H_6(CN)_2$ sind auf verschiedenen Wegen dargestellt worden und in der That kennt man deren vier von einander bestimmt unterschiedene (s. oben), $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ Dicyannaphtalin $C_{10}H_6(CN)_2$. Aus diesen vier Dicyaniden lassen sich auch vier Dicarbonsäuren darstellen, $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ Dicarbonaphtoësäure $C_{10}H_6(CO_2H)_2$.

Aus den Nitronaphtalinen erhält man durch Reduction die Amidonaphtaline.

Mononitronaphtalin liefert Amidonaphtalin $C_{10}H_7NH_2$, die beiden Dinitronaphtaline zwei Diamidonaphtaline $C_{10}H_6(NH_2)_2$, auch aus dem Trinitronaphtalin ist ein Triamidonaphtalin $C_{10}H_5(NH_2)_3$ erhalten worden. Alle diese Amide sind Basen und liefern mit Säuren gut krystallisirende Salze.

Das Naphtalin kann wie die Benzolderivate reducirt werden, d. h. es kann Wasserstoff aufnehmen. Aber auch hier werden nur die doppelten Bindungen der einen Hälfte

des Doppelringes gelöst, das Naphtalin nimmt entweder zwei oder vier Atome Wasserstoff auf und liefert $C_{10}H_{10}$ und $C_{10}H_{12}$ (s. S. 250).

Unterchlorige Säure wirkt in gleicher Richtung, d. h. Doppelverbindungen der einen Hälfte lösend, man erhält zunächst $C_{10}H_{10}Cl_2O_2 = C_{10}H_8Cl_2(OH)_2$:

$$C_{10}H_8 + 2HClO = C_{10}H_{10}Cl_2O_2,$$

welches durch Kalilauge seine beiden Cl gegen zwei OH austauscht und $C_{10}H_8(OH)_4$ Naphtenalkohol bildet (s. S. 238).

Wir haben im Naphtalin eine eigenthümliche Fortsetzung oder Verdoppelung des Benzolringes kennen gelernt. Es können aber noch mehrere solcher Anlagerungen an den Benzolkern gedacht werden. Da der Benzolring aus drei Paaren von Kohlenstoffatomen, die unter einander durch doppelte Bindung verkettet sind, besteht (C=C), von denen, wie wir beim Naphtalin gesehen haben, ein Paar benutzt wird, um mit dem Rest C_4H_4 sich zu vereinigen, so wird, wenn wir ein zweites Paar Kohlenstoffatome des Benzolkerns ebenfalls ihre beiden H gegen die Gruppe $C_4H_4{}^{=}$ austauschen lassen, ein Körper von der Structur erzeugt werden:

```
          HC==CH
         /      \
        C        C
      /  \\    //  \
    HC    C----C    CH
    ||    |    |    ||
    HC    C    C    CH
      \  //HH\\   /
        C        C
        H        H
```

$C_{14}H_{10}$. Dieser Kohlenwasserstoff heisst **Phenanthren.** Das dritte Kohlenstoffpaar im Benzolring kann aber auch noch seine H gegen die Gruppe C_4H_4 austauschen und so den Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{12}$ **Chrysen** erzeugen:

```
       H          H
       C          C
     /   \\ HH //   \
  HC       C    C      CH
  ||       |    |      ||
  HC       C————C      CH
     \   //      \\   /
       C          C
         \       /
          C ==== C
         /        \
      HC           CH
        \\        //
          C ———— C
          H      H
```

Es ist noch ungewiss, ob diese Art der Aneinanderschweissung von Benzolringen noch weiter erfolgt, bis jetzt ist kein Kohlenwasserstoff über das Chrysen hinaus bekannt.

Das Phenanthren $C_{14}H_{10}$ ist wie das Benzol und das Naphtalin ein Bestandtheil des Steinkohlentheers, kann jedoch auch künstlich erhalten werden, wenn Stilben (s. S. 207) in Dampfform durch ein stark glühendes Rohr geleitet wird. Es krystallisirt in Blättchen, die bei 100^0 schmelzen und bei 340^0 sieden. Durch Oxydation geht es in sein Chinon $C_{14}H_8O_2$ und in eine Dicarbonsäure, die Diphensäure $C_{14}H_{10}O_4 = C_{12}H_8(CO_2H)_2$ über, welche ihrerseits in Diphenyl $C_6H_5.C_6H_5$ (s. S. 178) umgewandelt werden kann.

Isomer mit dem Phenanthren ist das **Anthracen**, welches ebenfalls ein Bestandtheil des Steinkohlentheers ist. Es kann auch künstlich durch Erhitzen von Benzylchlorid mit Wasser auf 180^0 dargestellt werden. Es ist ein weisser, in Blättern krystallisirender, bei 213^0 schmelzender Körper.

Seine Constitution ist wahrscheinlich

```
                              H           H
                              C           C
   C6H4                     /   \\   H   //  \
   /  \                   HC      C—C—C       CH
  CH—CH ,   d. h.         ||      | | |       ||
   \  /                   HC      C—C—C       CH
   C6H4                     \   //   H   \\  /
                              C           C
                              H           H
```

Vom Anthracen sind nur wenige Derivate bekannt. Durch Chlor wird es in Anthracenbichlorid $C_{14}H_{10}Cl_2$ verwandelt. Brom erzeugt einen Körper, welcher zugleich Additions- und Substitutionsproduct des Anthracens ist, das Dibromanthracentetrabromid $C_{14}H_8Br_2 . Br_4$ (die Addition erstreckt sich beim Anthracen gleichfalls nur auf vier Atome), Chlorkohlenoxyd $COCl_2$ (s. S. 32) erzeugt mit Anthracen die Anthracencarbonsäure $C_{14}H_9CO_2H$:

$$C_{14}H_{10} + COCl_2 + H_2O = C_{14}H_9(CO_2H) + 2HCl.$$

Von Wichtigkeit sind jedoch nur das Chinon des Anthracens, das Anthrachinon mit seinen Derivaten.

Erhitzt man Anthracen mit Salpetersäure, so wird Anthrachinon gebildet $\begin{matrix} C_6H_4 \\ CO \quad CO \\ C_6H_4 \end{matrix}$, welches bei 276^0 schmelzende Krystalle darstellt.

Das Anthrachinon liefert mit Brom behandelt Bibromanthrachinon $C_{14}H_6Br_2O_2$, und dieses tauscht seine beiden Bromatome, wenn es mit Kaliumhydrat erhitzt wird, gegen Hydroxyle aus, so dass ein Körper $C_{14}H_6(OH)_2O_2 = C_{14}H_8O_4$ entsteht, Dioxyanthrachinon oder Alizarin.

Alizarin, $C_{14}H_8O_4$, ist wie Indigblau ein Pflanzenfarbstoff, welcher in den Pflanzen nicht fertig gebildet vorkommt, sondern aus einem in den Pflanzen enthaltenen Glucosid durch eine Art Gährung entsteht. In der Wurzel des Krapps (*Rubia tinctorium*) kommt ein Stoff vor, welcher Ruberythrinsäure genannt worden ist, der die Zusammensetzung $C_{26}H_{28}O_{14}$ besitzt, und durch Fermente oder durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien in Zucker und Alizarin zerfällt:

$$C_{26}H_{28}O_{14} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_8O_4.$$

Das Alizarin krystallisirt in gelbrothen Prismen, die bei 100^0 unter Wasserverlust roth werden und bei stärkerem Erhitzen in rothen Nadeln sublimiren. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Aether ziemlich schwer mit gelber Farbe löslich, dagegen löst es sich leicht in Alkalien mit purpurrother Farbe auf. Die alkalische Lösung zeigt schöne

Fluorescenz. In concentrirter Schwefelsäure ist es ohne Veränderung zu erleiden mit rother Farbe löslich und wird auf Zusatz von Wasser wieder gefällt. Durch nascirenden Wasserstoff wird es in Hydroalizarin $C_{14}H_{10}O_4$ verwandelt, durch Salpetersäure in ein Nitroproduct.

Das Alizarin zeigt die Eigenschaften einer Säure, es verbindet sich mit Basen, und verdankt dieser Eigenschaft seine Löslichkeit in Alkalien. Seine Verbindungen mit alkalischen Erden sind unlöslich, noch mehr mit Thonerde und Eisenoxyd, es wird daher durch diese Stoffe aus seiner Lösung in Alkalien gefällt. In der Türkischroth-Färberei wird die Thonerdeverbindung des Alizarins erzeugt, indem die mit Alaunlösung getränkten (gebeizten) Zeuge in die Alizarinlösung gelegt werden, so dass in der Faser selbst die unlösliche Verbindung sich bildet.

Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird das Alizarin zu Anthracen reducirt.

Neben dem Alizarin kommt in allen Krappwurzeln ein oxydirtes Alizarin vor, welches aus dem ersteren durch den Sauerstoff der Luft allmählig entsteht, das Purpurin:

$$C_{14}H_5(OH)_3O_2 = C_{14}H_8O_5.$$

Das Purpurin ist in Wasser und Alkalien löslich, seine Thonerdeverbindung ist ebenfalls löslich. Es ertheilt Wolle etc. eine ähnliche Farbe wie das Alizarin.

Isomer mit dem Alizarin ist ein in den Wurzeln des Rhabarbers vorkommender gelber Farbstoff, die Chrysophansäure, $C_{14}H_8O_4$. Sie ist in der Pflanze nicht fertig gebildet enthalten, sondern entsteht erst durch eine Art Gährung aus einem Glucosid, dem Chrysophan, $C_{16}H_{18}O_8$, welches in Zucker und den Farbstoff sich spaltet.

Die Chrysophansäure, $C_{14}H_8O_4 + H_2O$, krystallisirt mit einem Mol. H_2O in gelbrothen Nadeln, die bei 162° schmelzen. Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird sie zu Anthracen reducirt.

Als letztes Glied der Benzolring-Verkettungen ist das Chrysen anzusehen $C_{18}H_{12}$. Es findet sich ebenfalls im

Steinkohlentheer, destillirt erst bei Rothgluth, ist ein in farblosen Blättchen krystallisirender Körper, der bei 250° schmilzt, gewöhnlich aber gelb gefärbt ist. Chlor, Brom, Salpetersäure wirken substituirend, Chromsäure erzeugt das Chrysochinon $C_{18}H_{10}O_2$, welches in Chrysohydrochinon $C_{18}H_{10}(OH)_2$, in Dichlorchrysochinon $C_{18}H_8Cl_2O_2$ und in Perchlorchrysochinon $C_{18}Cl_{10}O_2$ übergeführt werden kann.

Im Steinkohlentheer ist ausserdem noch ein anderer Kohlenwasserstoff enthalten, das Pyren $C_{16}H_{10}$, welches ebenfalls Chlor, Brom, Nitrosubstitutionsproducte, ferner das Pyrochinon $C_{16}H_8O_2$ und Substitutionsproducte davon liefert. Das Pyren hat wahrscheinlich die Constitution:

```
                   H
                   C
      H          /   \\
      C—C—C        CH
     //    \\  ||       |
   HC       C⁻C        CH
     \     /    \     //
      C=C        C
     /    \      H
   HC      CH
     \\    //
      C—C
      H   H
```

Vergleichen wir nun die Chinone und ihre wichtigsten Derivate in den verschiedenen aromatischen Kohlenwasserstoffreihen, so erhalten wir:

C_6H_6 Benzol:
1) Chinon $C_6H_4(O_2)$
2) Hydrochinon $C_6H_4(OH)_2$
3) Tetrachlorchinon $C_6Cl_4(O_2)$ (Chloranil)
4) Dioxychinon $C_6H_2(OH)_2(O_2)$

$C_{10}H_8$ Naphtalin:
Naphtochinon $C_{10}H_6(O_2)$
Naphtohydrochinon $C_{10}H_6(OH)_2$ (noch nicht dargestellt)
Dichlornaphtochinon $C_{10}H_4Cl_2(O_2)$
Dioxynaphtochinon $C_{10}H_4(OH)_2(O_2)$ (Naphtazarin)

$C_{14}H_{10}$ Anthracen:	Anthrachinon $C_{14}H_8(O_2)$
	Anthrahydrochinon $C_{14}H_8(OH)_2$
	Dichloranthrachinon $C_{14}H_6Cl_2(O_2)$
	Dioxyanthrachinon $C_{14}H_6(OH)_2(O_2)$ (Alizarin).
$C_{18}H_{12}$ Chrysen:	Chrysochinon $C_{18}H_{10}(O_2)$
	Chryshydrochinon $C_{18}H_{10}(OH)_2$
	Dichlorchrysochinon $C_{18}H_8Cl_2(O_2)$.

An die bis jetzt betrachteten Verbindungen schliessen sich noch einige Körpergruppen an, deren Constitution entweder noch nicht erschlossen ist, oder uns nicht erlaubt, sie an irgend einen früheren Platz zu stellen, ohne nahe verwandte Körper weit von einander zu trennen. Wir werden diese Stoffe in einzelnen Gruppen abhandeln.

Camphergruppe.

In den Höhlungen alter Stämme eines auf Sumatra und Borneo wachsenden Baumes (Dryobalanops Camphora) findet sich ein Körper, Borneocampher oder Borneol genannt, $C_{10}H_{18}O$, ein krystallinischer, bei 198^0 schmelzender, bei 212^0 siedender Körper, der brennend schmeckt, den eigenthümlichen Camphergeruch zeigt, in Wasser unlöslich ist und die Polarisationsebene nach rechts dreht. Mit Chlorwasserstoffsäure liefert er ein Chlorid $C_{10}H_{17}Cl$, mit anderen Säuren ätherartige Verbindungen. Durch Salpetersäure wird er in gemeinen Campher übergeführt.

Campher, *Camphora*, $C_{10}H_{16}O$. Dieser findet sich im Campherbaum (in China und Japan einheimisch), bildet eine weisse, durchscheinende Masse, riecht eigenthümlich, schmeckt brennend, schmilzt bei 175^0 und siedet bei 205^0. Er lässt sich mit dem Messer schneiden, doch schwer pulverisiren, leichter nach dem Anfeuchten mit Alkohol. Er

ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Essigsäure, concentrirter Schwefelsäure, Salzsäure löslich. Kleinere Partikel desselben auf Wasser geworfen schwimmen darauf mit rotirender Bewegung. Beim Erhitzen verbrennt er mit russender Flamme. Er dreht in alkoholischer Lösung die Polarisationsebene nach rechts.

Mit Brom vereinigt er sich zu dem Additionsproduct $C_{10}H_{16}Br_2O$, das durch Destillation unter Austritt von HBr in $C_{10}H_{15}BrO$ Monobromcampher sich verwandelt.

Durch wasserentziehende Substanzen (Phosphorsäure, Zinkchlorid) wird er in $C_{10}H_{14}$ (Cymol, Methylpropylbenzol) verwandelt, gleichzeitig aber auch tiefgreifend zersetzt, indem sich Methylbenzol (Toluol), Dimethylbenzol (Xylol), Trimethylbenzol (Pseudocumol) bilden.

Bei 300° mit Kalilauge digerirt nimmt er die Elemente des Wassers auf, und verwandelt sich in Campholsäure $C_{10}H_{18}O_2$:

$$C_{10}H_{16}O + H_2O = C_{10}H_{18}O_2.$$

Mit Salpetersäure längere Zeit gekocht, nimmt er Sauerstoff auf und giebt Camphersäure $C_{10}H_{16}O_4$.

Durch Einwirkung von Natrium verwandelt er sich in Borneocampher $C_{10}H_{18}O$. Zuerst bildet sich die Natriumverbindung sowohl des Borneocamphers, als auch des Camphers selbst:

$$2\,C_{10}H_{16}O + Na_2 = C_{10}H_{17}NaO + C_{10}H_{15}NaO,$$

von denen die erstere durch die Einwirkung von Kohlensäure und Wasser in Borneocampher zerlegt wird:

$$C_{10}H_{17}NaO + CO_2 + H_2O = C_{10}H_{18}O + NaHCO_3.$$

Camphersaures Calcium geht durch Destillation in einen dem Phoron $C_9H_{14}O$ (s. später) isomeren Körper über, Camphren, welches seinerseits durch Oxydation in Essigsäure $C_2H_4O_2$, Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$ und Kohlensäure zerlegt wird:

$$\underset{\text{Camphren}}{C_9H_{14}O} + 7\,O = \underset{\text{Essigs.}}{C_2H_4O_2} + \underset{\text{Adipins.}}{C_6H_{10}O_4} + CO_2.$$

Durch Erhitzen mit Jod geht der Campher in Cymolphenol $C_{10}H_{14}O$ über:

$$C_{10}H_{16}O + J_2 = C_{10}H_{14}O + 2\,HJ.$$

Aus allen diesen Thatsachen könnten wir uns die Constitution des Camphers mit seinen Derivaten folgendermaassen herleiten, mit Sicherheit ist sie jedoch nicht bekannt.

Der Campher enthält einen reducirten Benzolkern mit einer Methyl- und einer Propylgruppe:

```
       C3H7
        |
        CH
       /  \
   H2C     CH2
    |       |
    HC      CO
      \\   /
        C
        |
        CH3
```

Daraus leiten sich her:

```
      C3H7                 C3H7                 C3H7
       |                    |                    |
       CH                   CH                   CH
      /  \                 /  \                 /  \
  H2C     CH2          H2C     CH3          H2C     COOH
   |       |            |     ------         |     ------
   HC      CH(OH)       HC      COOH         HC      COOH
     \\   /               \\   /               \\   /
       C                    C                    C
       |                    |                    |
       CH3                  CH3                  CH3
  Borneocampher        Campholsäure         Camphersäure
```

Es giebt auch einige dem Campher isomere Körper, ferner eine grössere Anzahl campherähnlicher Stoffe, von denen wir nur einen erwähnen wollen, den

Pfefferminzcampher oder Menthol, welcher sich aus dem Pfefferminzöl abscheidet, bei 27° schmilzt, bei 208° siedet, und Geruch und Geschmack des Pfefferminzöls besitzt.

Aus den jüngeren Stämmen der Dryabalanops, welche den Borneocampher liefert, erhält man einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ Campheröl, aus welchem der Borneocampher mit der Zeit zu entstehen scheint.

Aetherische Oele.

Von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ ist eine ausserordentlich grosse Zahl von Stoffen bekannt, die man äthe-

rische Oele nennt, welche in den Pflanzen vorkommen und durch Destillation der Pflanzen mit Wasserdampf gewonnen werden. Wir werden hier nur die allerwichtigsten erwähnen. Ueber ihre Constitution ist nichts bekannt.

Terpentinöl, *Oleum Terebinthinae*, $C_{10}H_{16}$. Das Terpentinöl ist der Repräsentant aller ätherischen Oele, die meisten seiner Reactionen verlaufen in gleicher Richtung wie die der anderen ätherischen Oele.

Viele Bäume der Pinus, Abies, Larix und Picea Gattungen (Nadelhölzer) lassen, wenn Einschnitte in ihre Rinde gemacht werden, einen dicken Saft ausfliessen, der Terpentin heisst und ein Gemisch von Harz und Terpentinöl ist. Durch Destillation mit Wasserdampf gewinnt man daraus das Terpentinöl.

Es ist eine farblose, eigenthümlich und unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei 160^0 siedet, leichter wie Wasser ist, (spec. Gew. 0.86), unlöslich in Wasser, dem es jedoch seinen Geruch ertheilt, löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure. Es dreht die Polarisationsebene, und zwar giebt es zwei verschiedene Arten, das sog. französische, welches linksdrehend ist, und das englische, welches rechtsdrehend ist. Durch concentrirte Schwefelsäure wird aus beiden optisch inactives Terpentinöl erzeugt.

An der Luft nimmt das Terpentinöl Sauerstoff auf, wird dadurch dick, und verharzt. Der absorbirte Sauerstoff zeigt alle Reactionen des Ozons. Durch stark oxydirende Stoffe, z. B. rauchende Salpetersäure, wird es entzündet.

Mit Wasser längere Zeit in Berührung nimmt es zwei Molecüle auf, und verwandelt sich in eine krystallisirende Substanz Terpin $C_{10}H_{20}O_2$, welches bei 100^0 ein Molecül Wasser wieder verliert, und sich in $C_{10}H_{18}O$ umsetzt.

Leitet man Chlorwasserstoffsäuregas in eine alkoholische Lösung von Terpentinöl, so vereinigen sich ebenfalls 2 Molecüle HCl damit zu der Verbindung $C_{10}H_{18}Cl_2$, dagegen bildet sich, wenn Salzsäure in trockenes Terpentinöl geleitet wird, die Verbindung $C_{10}H_{17}Cl$, (welche dem Borneolchlorid isomer ist), und zwar gleichzeitig zwei Modificationen, einer flüssigen und einer festen.

Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird es tiefgreifend zersetzt, es entsteht Blausäure, Ameisensäure,

Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Terephtalsäure und Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$.

Aus dem Terpentinölbromid $C_{10}H_{16}Br_2$ (durch Einwirkung von Brom auf Terpentinöl erhalten) entsteht durch Abspaltung von 2HBr Cymol (Methylpropylbenzol). Das Auftreten von Terephtalsäure und Cymol beweist, dass das Terpentinöl den Benzolkern enthält, seine Constitution ist vielleicht:

```
        C3H7
         |
         C
       //  \
     HC     CH2
     |      |
     HC     CH2
       \\  /
         C
         |
        CH3
```

Citronenöl $C_{10}H_{16}$ wird durch Auspressen der Citronenschalen gewonnen. Es ist leichter wie Wasser, siedet bei 173°, riecht nach Citronen. Es vereinigt sich mit 2HCl.

Von derselben Zusammensetzung sind:

Bergamottöl, aus den Schalen der Bergamottcitrone,
Pomeranzenöl, aus den Schalen der Orangen,
Copaivaöl, aus dem Copaivabalsam,
Cubebenöl, aus den Cubeben.
Lavendelöl, aus den Blüthen von *Lavendula vera*,
Rosmarinöl, aus dem blühenden Kraut des Rosmarins,
Bernsteinöl, durch trockene Destillation des Bernsteins zu erhalten,
Kamillenöl, aus den Kamillenblumen,
Wachholderbeeröl und viele andere.

Als sauerstoffhaltige ätherische Oele sind noch zu erwähnen:

Anisöl. Es kommt in den Anissamen vor, enthält als wesentlichen Bestandtheil einen Körper $C_{10}H_{12}O$, welcher bei 21° schmelzende und bei 232° siedende Blättchen bildet. Dieser Körper liefert mit Chlor, Brom etc. Substitutionsproducte und geht durch Säuren in Anisaldehyd

und Anissäure (s. S. 221) über, unter gleichzeitiger Bildung von Oxalsäure:

$$C_{10}H_{12}O + 6\,O = \underset{\text{Anisaldehyd}}{C_8H_8O_2} + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2H_2O_4} + H_2O.$$

Seine Constitution ist vielleicht:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}OCH_3\\CH{=}CH{-}CH_2(OH)\end{array}\right.$$

Kümmelöl, aus den Früchten von *Carum carvi*, ein blassgelbes Oel, welches als Hauptbestandtheil Carvol $C_{10}H_{14}O$ enthält.

Cajeputöl, aus den Blättern von *Melalenca Leucadendron*, farbloses Oel.

Rosenöl, von *Rosa moschata*, ist ein Gemenge verschiedener sauerstofffreier und sauerstoffhaltiger Körper.

Harze.

An die ätherischen Oele schliessen sich die Harze an. Sie werden mit den ätherischen Oelen zugleich durch die Pflanzen ausgeschieden und sind entweder in ätherischen Oelen gelöst, und heissen dann Balsame, oder sie sind mit Gummi gemischt, und heissen Gummiharze oder Schleimharze. Da die ätherischen Oele beim Stehen an der Luft Sauerstoff aufnehmen und dabei eine consistentere Form und dunklere Farbe annehmen, so werden auch die Balsame beim Stehen an der Luft allmählig hart.

Die Harze sind meist amorphe, spröde Körper, die in Wasser unlöslich sind, in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen löslich. Sie schmelzen, können jedoch eine höhere Temperatur nicht ohne Zersetzung ertragen. Sie zeigen saure Eigenschaften.

Neben dem Terpentinöl kommt im Terpentin ein Harz vor, das Colophonium, welches aus drei isomeren Säuren mit der Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_2$ besteht. Im Copaivabalsam ist das Copaivaharz enthalten. Wir erwähnen noch den Perubalsam, in welchem neben Harz das Cinnameïn (Zimmtsäure-Benzyläther s. S. 233) und Styracin

(Zimmtsäure-Zimmtäther s. S. 233) vorkommt; ferner den Storax, in welchem neben Harz das Styracin Hauptbestandtheil ist; den Tolubalsam, aus welchem das Toluol erhalten werden kann; das Benzoëharz, das Material für die Darstellung der Benzoësäure; die Aloë, eine tiefbraune (aus *Aloë capensis*) oder rothbraune (aus *Aloë succotrina*) amorphe Masse, aus welcher beim Behandeln mit Wasser das Aloïn (s. S. 143) sich löst; das Jalapenharz, eine gelblich braune Masse, und endlich den Mastix, hellgelbe Körner von balsamischem Geruch und Geschmack.

Von den sog. Gummiharzen sind zu erwähnen: das Ammoniakgummi, der eingetrocknete Milchsaft von *Dorema Ammoniacum;* das Galbanumharz, der eingetrocknete Milchsaft von *Ferula erubescens;* Stinkasant, *Asa foetida*, der eingetrocknete Milchsaft von *Scorodosma foetidum;* Euphorbium, von *Euphorbia resinifera*; endlich Gummigutt, Weihrauch und Myrrhe.

Mit den Harzen nahe verwandt ist das Kautschuk. Viele Bäume, besonders die Euphorbiaceen, liefern, wenn Einschnitte in ihre Rinde gemacht werden, einen Saft, der an der Luft allmählig zu einer elastischen Masse erhärtet. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel C_8H_{14}. Wird Kautschuk mit Schwefel behandelt, so wird es bedeutend elastischer, es heisst dann vulcanisirtes Kautschuk.

Aus Ostindien kommt ein dem Kautschuk sehr ähnlicher Körper mit der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ vor, die Guttapercha. Sie stammt von einem Baume aus der Familie der Sapoteen und wird in ähnlicher Weise wie das Kautschuk gewonnen.

Als fossile Harze sind noch zu erwähnen: der Bernstein, der an der Ostseeküste gefunden wird. Er enthält neben Harz ein Oel und Bernsteinsäure; dann der Asphalt oder Judenpech, wahrscheinlich durch Verharzung des Steinöls enstanden, schwarze, bei ca. 100^0 schmelzende Masse.

Picolinbasen.

Mit dem Anilin und seinen Homologen haben einige stickstoffhaltige Körper gleiche Zusammensetzung, sind aber

durchaus verschieden von diesen. In ihnen ist kein Benzolkern enthalten, auch hat das niedrigste Glied weniger als sechs Kohlenstoffe. Sie kommen im Steinkohlentheer und im Thieröl (Dippelsches-Oel) vor, einige von ihnen sind auch künstlich dargestellt worden. Der Stickstoff in ihnen ist mit seinen drei Affinitäten an Kohlenstoff gebunden, es sind also Nitrilbasen, während Anilin und seine Homologen Amidbasen sind. Bis jetzt sind bekannt:

Pyridin	C_5H_5N	
Picolin	C_6H_7N	(isomer mit Anilin)
Lutidin	C_7H_9N	(isomer mit Toluidin)
Collidin	$C_8H_{11}N$	(isomer mit Xylidin)
Parvolin	$C_9H_{13}N$	(isomer mit Cumidin).

Das Picolin und das Collidin sind künstlich dargestellt worden. Erhitzt man nämlich die Verbinduog von Acroleïn C_3H_4O mit Ammoniak, das Acroleïnammoniak $2C_3H_4O.NH_3$, so entsteht Picolin:

$$C_6H_8O_2.NH_3 = C_6H_7N + 2H_2O.$$

Ebenso erhält man Picolin, wenn man Allyltribromid $C_3H_5Br_3$ mit Ammoniak erhitzt:

$$2C_3H_5Br_3 + NH_3 = C_6H_7N + 6HBr.$$

Diese Reaction verläuft in zwei Phasen, zuerst bildet sich ein Körper Dibromallylamin $\left.\begin{matrix}C_3H_4Br\\C_3H_4Br\\H\end{matrix}\right\}N$ genannt, welcher dann das Picolin durch Abscheidung zweier HBr liefert. Wir können daraus die Constitution des Picolins leicht erkennen:

$$\left.\begin{matrix}C_3H_4Br\\C_3H_4Br\\H\end{matrix}\right\}N \text{ muss geben } \begin{matrix}C_3H_4\\C_3H_3\end{matrix}\!\!>\!N, \text{ d. h.:}$$

$$\begin{matrix}CH{=}CH{-}CH\\ | \qquad\quad \| \\ CH{=}C{-}N\\ | \\ CH_3\end{matrix} ,$$

Es ist alsdann das Pyridin $= \begin{matrix} & H & \\ & C & \\ HC & & CH \\ \| & & | \\ HC & & CH \\ & N & \end{matrix}$, also dem Benzol ähnlich constituirt, oder ein Benzolring, in welchem für ein CH ein N eingetreten ist; Picolin ist Methylpyridin, und die anderen Basen dieser Klasse weitere Homologe des Pyridins.

Aus Aethylidenchlorid und Ammoniak ist Collidin dargestellt worden:

$$4CH_3{-}CHCl_2 + NH_3 = C_8H_{11}N + 8HCl.$$

Alle diese Körper sind Flüssigkeiten von eigenthümlichem, durchdringendem Geruch und bitterem Geschmack. Sie sind unzersetzt flüchtig und besitzen basische Eigenschaften, d. h. sie vereinigen sich wie das Ammoniak direct mit Säuren. Die niederen Glieder sind mit Wasser mischbar, die höheren darin löslich.

Mit den Picolinbasen verwandt sind die ebenfalls im Steinkohlentheer enthaltenen Basen:

Chinolin	C_9H_7N
Lepidin	$C_{10}H_9N$
Cryptidin	$C_{11}H_{11}N$,

welche man auch durch Zersetzung von Chinin, Strychnin u. a. erhalten kann. Das Chinolin steht zum Pyridin in derselben Beziehung wie Naphtalin zum Benzol:

```
     Pyridin:                    Chinolin:

        H                      H     H
        C                      C     C
      /   \\                 //  \  /  \\
    HC     CH              HC     C     CH
    ||     |               |      ||    |
    HC     CH              HC     C     CH
      \   //                 \\  /  \  //
        N                      N     C
                                     H
```

Wie schon die Figur zeigt, enthält der Stickstoff auch in den Chinolinbasen keinen vertretbaren Wasserstoff mehr. Sie sind in Wasser unlösliche Oele.

Eine ähnliche Constitution könnte man einer anderen Gruppe von Körpern beilegen, deren Hauptrepräsentant das Pyrrol C_4H_5N ist, eine bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger Substanzen (Steinkohlen, Knochen) auftretende Verbindung. Das Pyrrol ist eine farblose, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich, in Säuren aber löslich ist. Trotzdem ist das Pyrrol keine eigentliche Base, wenigstens kann es aus seiner Lösung in Säuren durch Kochen vollständig entfernt werden. Es färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn purpurroth, wodurch es leicht erkannt werden kann. Das Pyrrol färbt sich leicht braun, allmählig

scheidet sich eine rothe amorphe Substanz aus, das Pyrrolroth $C_{12}H_{14}N_2O$.

Das Pyrrol hat vielleicht Cdieonstitution:

$$\left.\begin{array}{l} HC=CH \\ \;| \\ HC=CH \end{array}\right> NH.$$

Es bildet sich auch durch Destillation des schleimsauren Ammoniums:

$$C_6H_9O_8 \,.\, NH_4 = C_4H_5N + 2CO_2 + 4H_2O.$$

Durch Destillation der Schleimsäure für sich erhält man die Brenzschleimsäure $C_5H_4O_3$, welche auch durch Kochen von Furfurol (s. unten) mit feuchtem Silberoxyd entsteht. Sie ist eine einbasische Säure, deren Ammoniumsalz beim Erhitzen Pyrrol liefert. Ihre Constitution ist vielleicht:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; COOH \\ \quad\;\;\; | \\ \left.\begin{array}{l} HC=C \\ \;| \\ HC=C \end{array}\right> O. \\ \quad\;\;\; | \\ \quad\;\;\; H \end{array}$$

Destillirt man Brenzschleimsäure mit überschüssigem Natronkalk, so erhält man unter Kohlensäureabspaltung Tetrol oder Tetraphenol C_4H_4O, eine bei 32° siedende, eigenthümlich riechende, farblose Flüssigkeit. Die Constitution des Tetraphenols wäre dann

$$\left.\begin{array}{l} HC=CH \\ \;| \\ HC=CH \end{array}\right> O.$$

Der Aldehyd der Brenzschleimsäure ist ebenfalls bekannt, es ist das Furfurol $C_5H_4O_2$, welches durch Destillation von Kleie, Mehl, Sägespähnen etc. mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wird. Beim Kochen mit Silberoxyd geht es in Brenzschleimsäure über. Seine Constitution wäre also:

$$\begin{array}{l} \quad\;\; CHO \\ \quad\;\;\; | \\ \left.\begin{array}{l} HC=C \\ \;| \\ HC=C \end{array}\right> O. \\ \quad\;\;\; | \\ \quad\;\;\; H \end{array}$$

Alkaloïde.

Wir gelangen nun zu einer grossen Klasse sehr wichtiger stickstoffhaltiger Stoffe, welche in der Medicin wegen ihrer energischen Wirkung auf den Organismus vielfache Anwendung erleiden. Sie besitzen alle basischen Charakter, heissen daher organische Basen im engeren Sinne, oder Alkaloïde. Ihre Constitution ist meist noch nicht erschlossen.

Die meisten Alkaloïde sind in Wasser so gut wie unlöslich, während sie mit Säuren lösliche Salze bilden. Aus den Lösungen ihrer Salze werden sie durch Alkalien und alkalische Carbonate in Freiheit gesetzt und als Alkaloïde gefällt. Die Fällbarkeit der Alkaloïde wird durch die Gegenwart von Weinsäure beeinträchtigt (Strychnin, Narcotin, Cinchonin ausgenommen). In Alkohol sind sie alle löslich, in Aether zum Theil. Aus ihren Lösungen in Säuren werden sie auch durch Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure und Metawolframsäure gefällt (s. anorgan. Chem. S. 337 und 338).

Einige Alkaloïde enthalten nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, andere auch Sauerstoff; die ersteren sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, die anderen meist feste, krystallisirende Körper.

Coniin, *Coniinum*, $C_8H_{15}N$. Das Coniin findet sich fertig gebildet im Schierling *(Conium maculatum)* und wird aus dessen Samen durch Destillation mit Kalilauge gewonnen. Es ist eine farblose, bei 212° siedende Flüssigkeit von betäubendem Geruch und äusserst giftigen Eigenschaften. Es löst sich in 100 Theilen Wasser, reagirt in wässeriger Lösung stark alkalisch und neutralisirt starke Säuren vollkommen. Am Licht wird es bald braun und dickflüssig und zersetzt sich unter Ammoniakentwickelung. Durch oxydirende Mittel wird es in Buttersäure $C_4H_8O_2$ übergeführt. Es coagulirt Eiweisslösung. Trockenes Salzsäuregas erzeugt anfangs purpurrothe, dann tiefblaue Färbung.

Es selbst ist bis jetzt noch nicht künstlich dargestellt worden, aber ein mit ihm isomerer und ihm äusserst ähnlicher Körper, das Paraconiin ist aus Butylaldehyd und Ammoniak erhalten worden.

Normaler Butylaldehyd vereinigt sich nämlich in einem und in zwei Molecülen mit Ammoniak zu $C_4H_8O.NH_3$ und $C_8H_{16}O_2.NH_3$, und das letztere giebt bei der trockenen Destillation unter Wasserabspaltung Paraconiin

$$C_8H_{16}O_2.NH_3 = C_8H_{15}N + 2H_2O.$$

Der Körper $C_8H_{16}O_2.NH_3$, Dibutyraldin genannt, besitzt die Constitution

$$\begin{matrix} CH_3-CH_2-CH_2-CH \\ CH_3-CH_2-CH_2-CH \end{matrix} \begin{matrix} \diagup OH \\ \rangle NH. \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

Die Constitution des Paraconiins ist wahrscheinlich:

$$\begin{matrix} CH_3-CH_2-CH=CH \\ CH_3-CH_2-CH=CH \end{matrix} > NH.$$

Das Coniin ist wie das Paraconiin eine Imidbase, das letzte H am Stickstoff kann durch Kohlenwasserstoffreste (CH_3, C_2H_5 etc.) vertreten werden, und die so erhaltene Base vereinigt sich sowohl mit Säuren als auch mit Chloriden, Bromiden etc. zu Ammoniumverbindungen.

Eine zwischen dem Coniin und dem Dibutyraldin seiner Zusammensetzung nach in der Mitte stehende Verbindung ist noch bekannt, das Conydrin, $C_8H_{17}NO$, welches neben dem Coniin im Schierlingssamen enthalten ist, eine bei 121^0 schmelzende, bei 240^0 siedende, in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirende Substanz bildet, und schwach basische Eigenschaften besitzt.

Nicotin $C_{10}H_{14}N_2$. Diese Base findet sich in den Tabaksblättern und wird durch Behandeln derselben mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Die verschiedenen Tabakssorten sind verschieden reich an Nicotin, ordinärer Tabak enthält 7—8 pCt., feinster Havannatabak weniger als 2 pCt. Das Nicotin ist eine farblose, durchdringend nach Tabak riechende, brennend schmeckende Flüssigkeit, bei 240^0 nicht ohne Zersetzung siedend, und in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Es ist eine tertiäre Base, sein Stickstoff enthält also keinen vertretbaren Wasserstoff mehr. Ueber seine Constitution ist noch nichts bekannt.

Noch weniger erforscht ist die Constitution der sehr complicirt zusammengesetzten Alkaloïde, welche auch Sauerstoff enthalten. Nur bei einigen ist bekannt, dass der Sauerstoff in ihnen in der Form von Hydroxyl oder als CO enthalten ist.

Opiumbasen. Durch Einschnitte in die grünen Samenkapseln des Mohns *(Papaver somniferum)* fliesst ein weisser Milchsaft aus, welcher eingetrocknet das Opium bildet. Das Opium enthält eine grosse Anzahl von Alkaloïden, von denen wir alle bis jetzt untersuchten zwar aufzählen, doch nur die wichtigsten näher betrachten werden. Im Opium

ist hauptsächlich ein Alkaloïd von Wichtigkeit, welches seinen Werth bestimmt, das Morphin oder Morphium.

Basen des Opiums:

Morphin	$C_{17}H_{19}NO_3$	
Codeïn	$C_{18}H_{21}NO_3$	
Codamin	$C_{20}H_{23}NO_4$	
Laudanin	$C_{20}H_{25}NO_4$	
Pseudomorphin	$C_{17}H_{19}NO_4$	
Thebaïn	$C_{19}H_{21}NO_3$	isomer
Thebenin	$C_{19}H_{21}NO_3$	isomer
Protopin	$C_{20}H_{19}NO_5$	
Papaverin	$C_{21}H_{21}NO_4$	
Deuteropin	$C_{20}H_{21}NO_5$	
Cryptopin	$C_{21}H_{23}NO_5$	
Mekonidin	$C_{21}H_{23}NO_4$	
Laudanosin	$C_{21}H_{27}NO_4$	
Rhoeadin	$C_{21}H_{21}NO_6$	isomer
Rhoeagenin	$C_{21}H_{21}NO_6$	isomer
Narcotin	$C_{22}H_{23}NO_7$	
Narceïn	$C_{23}H_{29}NO_9$	
Lanthopin	$C_{23}H_{25}NO_4$	(homolog mit Papaverin?).

Morphin, *Morphium*, $C_{17}H_{19}NO_3$. Zu seiner Darstellung wird das Opium mit Wasser ausgekocht, wodurch das Morphin in Verbindung mit einigen Säuren gelöst und aus der Lösung, nachdem man einen Theil der Säuren durch Kalkmilch gefällt hat, durch Salmiak abgeschieden wird.

Das Morphium wird durch Kalkauflösung zwar gefällt, wird aber durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder gelöst. Alkalien verhalten sich in gleicher Weise, nur in Ammoniakflüssigkeit ist es unlöslich.

In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, löslich in 500 Thl. kochenden Wassers und in 40 Theilen Alkohol, in Aether unlöslich. Es krystallisirt in glänzenden, farblosen, rhombischen Krystallen, welche ein Molecül Wasser enthalten, verliert sein Krystallwasser beim Erwärmen, nachdem es geschmolzen ist, und verkohlt beim stärkeren Erhitzen.

Die Lösung des Morphins dreht die Polarisationsebene nach links.

Es ist eine starke Base, seine Verbindungen mit Säuren sind in Wasser und Alkohol löslich. Zu erwähnen sind das salzsaure Morphin $C_{17}H_{19}NO_3 . HCl + 3H_2O$, das essigsaure Morphin $C_{17}H_{19}NO_3 . C_2H_4O_2 + H_2O$, das schwefelsaure Morphin $(C_{17}H_{19}NO_3)_2 . H_2SO_4 + 5H_2O$, welche alle in feinen Nadeln krystallisiren.

Die Morphinsalze werden mit Salpetersäure übergossen erst roth, dann gelb, durch Eisenchloridlösung tiefblau gefärbt. Die Lösung von Morphin in wenig concentrirter Schwefelsäure wird auf Zusatz von salpetersäurehaltiger Schwefelsäure violett gefärbt.

Im Morphin besitzt der Stickstoff keinen unvertretenen Wasserstoff mehr, es ist eine Nitrilbase.

Wird Morphin längere Zeit mit rauchender Salzsäure auf 150^0 erhitzt, so verwandelt es sich unter Abspaltung eines Molecüls Wasser in Apomorphin $C_{17}H_{17}NO_2$. Das Apomorphin ist ein weisses Pulver, das sich an der Luft schnell grün färbt. Es wirkt stark brechenerregend.

Codeïn $C_{18}H_{21}NO_3$, ist dem Morphin homolog. Es krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, ist in Wasser ziemlich löslich und schmilzt bei 150^0. In höherer Temperatur zersetzt es sich. Chlor, Brom und Salpetersäure erzeugen Substitutionsproducte. Es ist ebenfalls eine Nitrilbase.

Narcotin $C_{22}H_{23}NO_7$, krystallisirt in bei 170^0 schmelzenden rhombischen Prismen, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Es ist eine schwache Base, seine Salze werden schon durch Kochen mit Wasser zersetzt.

Durch Salpetersäure wird das Narcotin gespalten in Cotarnin $C_{12}H_{13}NO_3$ und Opiansäure $C_{10}H_{10}O_5$, oder Hemipinsäure $C_{10}H_{10}O_6$ (je nach der Energie der Oxydation):

$$C_{22}H_{23}NO_7 + O = C_{12}H_{13}NO_3 + C_{10}H_{10}O_5.$$

Die Hemipinsäure wird durch Jodwasserstoffsäure zersetzt in Methyljodid, Kohlensäure und Hypogallussäure $C_7H_6O_4$:

$$C_{10}H_{10}H_6 + 2HJ = 2CH_3J + CO_2 + C_7H_6O_4.$$

Danach scheint die Constitution der Hemipinsäure zu sein: $C_6H_2.(CO_2H)_2.(OCH_3)_2$.

Chininbasen. In der Rinde des Chinabaums kommen einige wichtige Alkaloïde vor:

Chinin, Chinidin } $C_{20}H_{24}N_2O_2$

Cinchonin, Cinchonidin } $C_{20}H_{24}N_2O$.

Chinin und Chinidin unterscheiden sich von den beiden anderen durch grössere Löslichkeit in Aether, und geben auch mit Chlorwasser und Ammoniak eine grün gefärbte Lösung. Am wichtigsten ist das Chinin.

Chinin, *Chininum*, $C_{20}H_{24}N_2O_2$, wird durch verdünnte Schwefelsäure aus der Chinarinde ausgezogen, durch Natriumcarbonat gefällt und durch Lösen in Alkohol oder Aether und Krystallisirenlassen gereinigt. Es krystallisirt mit 3 Molecülen Wasser in seideglänzenden Nadeln, ist schwer löslich in Wasser, giebt mit Säuren zwei Reihen von Salzen, von denen für medicinische Zwecke gewöhnlich das salzsaure oder das schwefelsaure Salz verwendet wird.

Salzsaures Chinin, *Chininum muriaticum*, $C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl + 2H_2O$, bildet weisse, seideglänzende Nadeln, die in 20 Theilen Wasser löslich sind.

Schwefelsaures Chinin, *Chininum sulfuricum*, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 . H_2SO_4 + 7H_2O$ krystallisirt in langen glänzenden Nadeln, die an der Luft verwittern und allmählig zu einem weissen Pulver zerfallen, indem sie 5 Molecüle ihres Krystallisationswassers verlieren. Es ist erst in 800 Theilen kalten Wassers löslich, leicht dagegen in kochendem Wasser und in Alkohol.

Saures schwefelsaures Chinin, *Chininum bisulfuricum*, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_2SO_4 + 7H_2O$, krystallisirt in an der Luft verwitternden glänzenden Nadeln, die in 10 Theilen Wasser löslich sind. Die wässerige Lösung fluorescirt stark blau.

Valeriansaures Chinin, *Chininum valerianicum*, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_5H_{10}O_2 + H_2O$, durch Neutralisation einer weingeistigen Chininlösung mit Valeriansäure zu erhalten, bildet farblose, nach Valeriansäure riechende, bitter schmeckende Krystalle.

Gerbsaures Chinin, *Chininum tannicum*, ist ein gelblicher amorpher Niederschlag, der durch Gerbsäurelösung in Chininsalzlösungen hervorgebracht wird, eigenthümlich riecht, bitter und adstringirend schmeckt, und in Wasser fast unlöslich, in Alkohol schwer löslich ist.

Das Chinin ist eine Nitrilbase. Es dreht die Polarisationsebene nach links. Mit Kalilauge erhitzt, liefert es Chinolin und dessen Homologe.

Das Chinin wird namentlich als fiebervertreibendes Mittel in der Medicin angewendet. Charakteristisch ist die grüne Färbung, welche es mit Chlorwasser und Ammoniak erzeugt.

Neben Chinin findet sich in manchen Chinarinden das Cinchonin, *Cinchoninum*, $C_{20}H_{24}N_2O$, welches ähnliche Eigenschaften wie das Chinin besitzt, doch nicht in gleichem

Maasse fiebervertreibend wirkt. Es bildet weisse, glänzende, geruchlose Prismen von anfangs kaum wahrnehmbarem, hinterher aber bitteren Geschmack. Sehr schwer in Wasser löslich. Von seinen Salzen heben wir hervor:

Schwefelsaures Cinchonin, *Cinchoninum sulfuricum*, $(C_{20}H_{24}N_2O)_2 . H_2SO_4 + 2H_2O$, welches weisse, glänzende, in Wasser ziemlich lösliche Krystalle bildet.

Statt Chinin und Cinchonin enthalten manche Chinarinden das Chinidin und Cinchonidin. Das Chinidin $C_{20}H_{24}N_2O_2$ krystallisirt mit zwei Molecülen Wasser und dreht die Polarisationsebene nach rechts. Es ist auch eine Nitrilbase. Das Cinchonidin $C_{20}H_{24}N_2O$ krystallisirt wasserfrei, und dreht in seinen Lösungen die Polarisationsebene nach links.

Ein Gemisch von Chinidin und Cinchonidin, neben etwas Chinin und Cinchonin, ist das officinelle Chinoïdin, welches fast so stark wie reines Chinin fiebervertreibend wirkt.

In der Chinarinde kommt auch, theils an die Alkaloïde, theils an Calcium gebunden, eine Säure vor, die Chinasäure, $C_7H_{12}O_6$, welche einbasisch ist, also nur ein Carboxyl enthält, und der aromatischen Reihe angehört, demnach sich von einem vollständig reducirten Benzol (C_6H_{12}) ableitet: $C_6H_7(OH)_4COOH$. Sie bildet farblose, rhombische, bei 162° schmelzende Prismen, ist in Wasser leicht löslich und dreht die Polarisationsebene nach links. Durch Oxydation liefert sie Chinon, durch Reduction Benzoësäure, beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Protocatechusäure ($C_7H_6O_4$).

Strychnin und **Brucin.** In den Krähenaugen oder Brechnüssen (Samen von *Strychnos nux vomica*), in den Ignatiusbohnen (*Strychnos Ignatii*) und im Schlangenholze (Wurzeln von *Strychnos colubrina*) kommen diese beiden Alkaloïde vor.

Strychnin, *Strychninum*, $C_{21}H_{22}N_2O_2$. Es wird aus den Ignatiusbohnen dargestellt, indem man diese mit kochendem Weingeist auszieht und nach Fällung der Beimengungen durch Bleioxyd, Strychnin und Brucin mit Magnesia ausfällt und beide durch kalten Alkohol trennt, welcher das Brucin allein löst. Das Strychnin krystallisirt in farblosen rhombischen Säulen, schmeckt sehr bitter, ist fast unlöslich in Wasser, Aether und absolutem Alkohol, dagegen in gewöhnlichem Weingeist leicht löslich.

Es wird durch chromsaures Kalium und Schwefelsäure violettblau, durch Salpetersäure, wenn es brucinfrei ist, nicht gefärbt. Es ist eine Nitrilbase und vereinigt sich mit Säuren zu Salzen.

Es ist äusserst giftig (schon geringe Dosen davon bewirken Starrkrampf) und wird in der Medicin angewendet.

Von seinen Salzen erwähnen wir nur das salpetersaure Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2 . HNO_3$, welches farblose, seideglänzende Nadeln von höchst bitterem Geschmack bildet, und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4$, krystallisirt mit 4 Molecülen Wasser in vierseitigen Prismen, die an der Luft verwittern. Es schmeckt sehr bitter, ist schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether, doch leicht löslich in Alkohol. Durch Salpetersäure wird es roth gefärbt, auf Zusatz von Zinnchlorür wird aus der rothen Lösung ein violetter Niederschlag gefällt.

Es wirkt weniger heftig wie Strychnin.

Atropin, *Atropinum*, $C_{17}H_{23}NO_3$, findet sich in der Tollkirsche (*Atropa Belladonna*) und im Stechapfel (*Datura stramonium*). Es krystallisirt in dünnen Nadeln, die leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und Aether sind, bei 90^0 schmelzen und in höherer Temperatur zersetzt werden. Es schmeckt sehr bitter, ist äusserst giftig, geht aber unverändert in den Harn über. Es besitzt die Eigenthümlichkeit, die Pupille des Auges stark zu erweitern und wird deshalb in der Augenheilkunde angewendet. Seine Salze krystallisiren nicht.

Durch Kochen mit starken Basen oder Säuren zerlegt es sich in Tropin $C_8H_{15}NO$ und Tropasäure $C_9H_{10}O_3$:

$$C_{17}H_{23}NO_3 + H_2O = C_8H_{15}NO + C_9H_{10}O_3.$$

Schwefelsaures Atropin $(C_{17}H_{23}NO_3)_2 . H_2SO_4$, weisses, bitter schmeckendes, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver.

Aconitin, *Aconitinum*, $C_{30}H_{47}NO_7$, findet sich im Eisenhut (*Aconitum Napellus*) und bildet ein farbloses Pulver, ohne Geruch und von bitterem Geschmack, im Schlunde

Kratzen erregend. In Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

Veratrin, *Veratrinum*, $C_{32}H_{52}N_2O_8$, findet sich in den Sabadillsamen (*Veratrum sabadilla*) und in der weissen Niesswurzel (*Veratrum album*) und wird durch verdünnte Salzsäure daraus ausgezogen. Es krystallisirt in rhombischen Prismen, die an der Luft verwittern und bei 115^0 schmelzen, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Es wirkt sehr giftig und die geringste Menge davon in die Nase gebracht, verursacht heftiges Niesen. Durch concentrirte Schwefelsäure färbt es sich erst gelb, dann carminroth. Mit concentrirter Salpetersäure giebt es eine dunkelviolette Lösung, auf deren Oberfläche sich Oeltropfen bilden. Es bildelt mit Säuren krystallisirende Salze.

Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4$, kommt in der Wurzel von *Berberis vulgaris* und in der Columbowurzel vor. Es krystallisirt mit 5 Molecülen Wasser in feinen gelben Nadeln, die bei 100^0 das Krystallwasser verlieren, bei 120^0 schmelzen und in höherer Temperatur sich zersetzen. Es ist in Wasser löslich. Durch nascirenden Wasserstoff wird es in Hydroberberin $C_{20}H_{21}NO_4$ übergeführt.

Piperin. Aus dem Pfeffer wird durch Kochen mit Alkohol das Piperin $C_{17}H_{19}NO_3$ ausgezogen, welches durch Alkalien in Piperinsäure $C_{12}H_{10}O_4$ und Piperidin $C_5H_{11}N$ zerlegt wird:

$$C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O = C_{12}H_{10}O_4 + C_5H_{11}N.$$

Das Piperin bildet farblose Säulen, die bei 100^0 schmelzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die Piperinsäure $C_{12}H_{10}O_4$ ist ein in Wasser unlöslicher, hellgelber, krystallinischer Körper, der beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Protocatechusäure $C_7H_6O_4$ liefert. Das Piperidin $C_5H_{11}N$ ist eine farblose, stark alkalische Flüssigkeit, welche mit Säuren gut krystallisirende Salze liefert. Der Stickstoff des Piperidins enthält noch ein vertretbares H, es ist also eine Imidbase $C_5H_{10}NH$, und so sind Methylpiperidin $C_5H_{10}N(CH_3)$, Aethylpiperidin,

Benzoylpiperidin etc. dargestellt worden. Seine Constitution ist noch nicht erschlossen.

Ausser den angeführten Alkaloïden ist noch eine grosse Anzahl bekannt, von denen wir hier nur wenige namhaft machen wollen:

Lycin $C_5H_{11}NO_2$, in den Blättern von *Lycium barbarum*.

Curarin $C_{10}H_{15}N$, im Curare, dem indianischen Pfeilgift, enthalten.

Harmalin $C_{13}H_{14}N_2O$ | in den Samen von *Peganum*
Harmin $C_{13}H_{12}N_2O$ | *harmala*.

Cocaïn $C_{17}H_{21}NO_4$, in den Cocablättern.

Colchicin $C_{17}H_{19}NO_5$, in den Samen von *Colchicum autumnale*.

Corydalin $C_{18}H_{19}NO_4$, in den Wurzeln von *Bulbocapnus cavus*.

Chelidonin $C_{19}H_{17}NO_4$, in den Wurzeln von *Chelidonium majus*.

Solanin, $C_{43}H_{69}NO_{16}$, in den Kartoffelkeimen enthalten. Farblose, bitter schmeckende, in Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei 235⁰ schmelzen.

Auffindung der Alkaloïde.

Die erwähnten Alkaloïde dienen häufig als Mittel zur Vergiftung und gehören deshalb zu den wichtigsten Untersuchungsobjecten bei gerichtlich chemischen Analysen. Um ihr Vorhandensein mit Sicherheit feststellen zu können, ist es unerlässlich, sie in völlig reinem Zustande abzuscheiden, da selbst geringe Verunreinigungen die charakteristischen Reactionen, welche die einzelnen Alkaloïde geben, trüben. Diese Abscheidung in reinem Zustande ist jedoch dadurch mit Schwierigkeiten verknüpft, dass sie gewöhnlich in kleinen Quantitäten mit sehr grossen Mengen anderer organischer Stoffe (Speisebrei, Mageninhalt etc.) vermischt sind.

Da die Alkaloïde meist leicht lösliche Salze bilden, so zieht man sie aus dem Gemisch der Stoffe, in welchem sie sich befinden, in der Form von Salzen aus. Man setzt zu dem Gemenge (Speise, Contenta etc.) das doppelte Gewicht reinen, starken Alkohol, setzt Weinsäure bis zur sauren Reaction hinzu und digerirt einige Zeit bei mässiger Wärme. Nach dem Erkalten filtrirt man, wäscht den

Rückstand mit Alkohol aus, dampft bei mässiger Temperatur ein und trennt die dabei sich stets abscheidenden Beimengungen (Fett, Harz) durch abermalige Filtration durch ein benetztes Filter. Man dampft darauf bis zur Syrupconsistenz ein und zieht mit alkoholfreiem Aether das zurückgebliebene Fett und Harz völlig aus. Dabei lösen sich freilich Digitalin und Colchicin, und auch kleine Mengen von Atropin, und es muss daher diese ätherische Lösung zur Prüfung auf diese Stoffe aufbewahrt werden. Wir wollen sie mit A bezeichnen.

Der in Aether unlösliche Rückstand, welcher das weinsaure Salz fast jedes Alkaloïds enthalten kann, wird nach Verjagung des Aethers mit Natronlauge versetzt, um die Alkaloïde in Freiheit zu setzen, und abermals mit Aether ausgeschüttelt. Jetzt gehen mit Ausnahme von Morphin, Narceïn, Curarin, Cantharidin, alle Alkaloïde in Lösung. Den Rückstand wollen wir mit B bezeichnen.

Den ätherichen Auszug verdunstet man. Bleibt kein Rückstand, so ist kein in Aether lösliches Alkaloïd vorhanden gewesen; bleibt ein flüssiger Rückstand, so ist Nicotin oder Coniin vorhanden; ist endlich der Rückstand fest, so liegt eins oder mehrere der anderen Alkaloïde vor. Mit diesem Verdunstungsrückstand nimmt man nun folgende Reactionen vor, indem man stets einen sehr kleinen Theil auf ein Uhrglas bringt und ihn prüft.

1) Ein Körnchen übergiesst man mit ein Paar Tropfen Schwefelsäure: kirschrothe Färbung zeigt Veratrin an.

2) Tritt keine Rothfärbung ein, wird dagegen die Schwefelsäurelösung durch ein Stückchen rothen Kaliumchromats violett gefärbt, so ist Strychnin zugegen.

3) Ein anderes Körnchen des Rückstandes wird mit einigen Tropfen Salpetersäure übergossen, Rothfärbung, welche durch Erwärmen in gelb übergeht und auf Zusatz von Zinnchlorür violett wird, zeigt Brucin an.

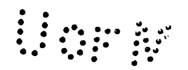
4) Ein Körnchen wird in kalter concentrirter Schwefelsäure gelöst und eine Spur Salpetersäure hinzugefügt; Rothfärbung zeigt Narcotin an.

Nicotin und Coniin, welche flüssig sind, unterscheiden sich schon durch den Geruch.

Im Rückstand B kann Morphin vorhanden sein. Dieses wird mit Amylalkohol ausgezogen und der Auszug verdampft. Charakteristisch ist für dasselbe Rothfärbung durch concentrirte Salpetersäure.

Die Lösung A, welche namentlich Atropin enthalten kann, wird verdunstet und der Rückstand, falls er überhaupt ein Alkaloïd enthält, durch seine physiologische Wirkung auf Atropin (Erweiterung der Pupille) untersucht.

Für Atropin und Aconitin fehlt es an specifischen Erkennungsmitteln, sie werden hauptsächlich durch ihre physiologischen Wirkungen auf den Organismus erkannt.



Farbstoffe.

Von den in der Natur vorkommenden Farbstoffen haben wir einige wichtige, deren Constitution genau bekannt ist, und die auch schon synthetisch dargestellt worden sind, bereits erwähnt, so das Indigblau und das Alizarin. Die Farbstoffe sind sowohl thierischen wie pflanzlichen Ursprungs, im letzteren Falle sind sie meist nicht fertig gebildet, sondern mit einer Zuckerart gleichsam als Aether verbunden, und entstehen erst durch Gährung oder durch Einwirkung verdünnter Säuren und Alkalien. Diese Verbindungen mit Zucker sind also Glucoside, und hätten ihren Platz unter diesen (S. 141 u. f.) finden können, doch da wir in diesen Glucosiden, welche man Chromogene, Farbenerzeuger, nennt, vorzüglich den Farbstoff betrachten wollen, stellen wir sie hier in eine besondere Gruppe zusammen.

Die Farbstoffe gehören sämmtlich der aromatischen Reihe an, besitzen im Allgemeinen schwach saure Eigenschaften, sie lösen sich in Alkalien mit eigenthümlicher Farbe, welche jedoch gewöhnlich nicht die des freien Farbstoffs ist, mit Metalloxyden, namentlich Bleioxyd, Zinnoxyd, Eisenoxyd und Thonerde geben sie unlösliche Verbindungen, auch mit der Thierfaser, zuweilen sogar mit der Pflanzenfaser verbinden sie sich. Das Färben von Stoffen beruht dann darauf, dass das Gewebe (die Thier- oder Pflanzenfaser) für sich oder mit der Lösung von essigsaurer Thonerde, Bleioxyd etc. imprägnirt, den gelösten Farbstoff an sich zieht und die unlösliche Verbindung in sich erzeugt.

Ist diese Farbstoffverbindung auch in Säuren und Alkalien unlöslich, dann heisst die Farbe echt, im anderen Falle unecht, und man sieht leicht, dass je nach der grösseren oder geringeren Löslichkeit der Farbstoffe in Säuren und Alkalien die verschiedensten Abstufungen zwischen echt und unecht existiren müssen.

Durch oxydirende Mittel werden die Farbstoffe zerstört. Das Ozon der Luft, besser Chlor, zerstört fast alle Farbstoffe, sie werden durch Chlor oder dem Sonnenlicht ausgesetzt gebleicht (Chlorbleiche, Rasenbleiche).

Schweflige Säure bleicht manche Farbstoffe ebenfalls, aber nur in der Richtung, dass eine neue farblose Verbindung entsteht, die durch starke Säuren (Schwefelsäure) zersetzt wird, wodurch die ursprüngliche Farbe wieder hergestellt wird.

Auch auf künstlichem Wege hat man viele Farbstoffe erzeugt, welche in der Natur nicht vorkommen, wir erinnern nur an die Anilinfarben, das Naphtalingelb etc.

Ferner ist in jüngster Zeit eine ausserordentlich grosse Anzahl von Farbstoffen dargestellt worden, welche wahrscheinlich mit den Flechtenfarbstoffen in naher Beziehung stehen.

Die Anhydride der Dicarbonsäuren:

Bernsteinsäureanhydrid $\begin{matrix} CH_2-CO \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>O$,

Phtalsäureanhydrid $C_6H_4\left\{\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\rangle O$ etc. und selbst

Kohlensäureanhydrid CO_2

vereinigen sich beim Digeriren mit den Hydroxylderivaten des Benzols, Naphtalins etc., z. B. mit Phenol $C_6H_5(OH)$, Resorcin $C_6H_4\left\{\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\right.$, Pyrogallussäure $C_6H_3(OH)_3$, Naphtol $C_{10}H_7(OH)$ etc. zu gefärbten und Zeuge färbenden Stoffen, deren Constitution zwar noch nicht hinlänglich festgestellt ist, wahrscheinlich jedoch die aus folgenden Beispiele hervorgehende ist:

Phtalsäureanhydrid $C_6H_4\left\{\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\rangle O$ und 2 Phenol $2C_6H_5(OH)$

geben $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CO\,.\,C_6H_4OH \\ CO\,.\,C_6H_4OH \end{matrix}\right. + H_2O = \underset{\text{Farbstoff.}}{C_{20}H_{14}O_4}$.

Flechtenstoffe.

Die meisten Flechten enthalten untereinander homologe Körper, welche anhydridartige Verbindungen von Säuren sind. Das Zersetzungsproduct derselben ist meist das Orcin $C_7H_8O_2$ (s. S. 217), welches seinerseits mit Ammoniak das Flechtenroth, Orceïn, erzeugt. So ist in der *Roccella tinctoria* die sogenannte Orsellsäure $C_{16}H_{14}O_7$ enthalten, deren Salze mit Wasser gekocht die Orsellinsäure $C_8H_8O_4$ liefern. Die Orsellinsäure zerfällt ihrerseits in Orcin $C_7H_8O_2$ und Kohlensäure.

Da nun die Constitution des Orcins $C_6H_3\left\{\begin{matrix} (OH)_2 \\ CH_3 \end{matrix}\right.$ ist, so ist

die der Orsellinsäure $C_6H_2\begin{cases}(OH)_2\\CH_3\\COOH\end{cases}$ und die der Orsellsäure als des Anhydrides der Orsellinsäure:

$$O\begin{matrix}\diagup C_6H_2(CO_2H)(CH_3)OH\\\diagdown C_6H_2(CO_2H)(CH_3)OH\end{matrix}.$$

In der *Evernia prunastri* kommt eine Säure vor, die Evernsäure $C_{17}H_{16}O_7$, welche durch Kochen mit Alkalien in Everninsäure $C_9H_{10}O_4$ und Orsellinsäure $C_8H_8O_4$ zerfällt:

$$C_{17}H_{16}O_7+H_2O=C_9H_{10}O_4+C_8H_8O_4.$$

Die Everninsäure hat die Constitution $C_6H_2\begin{cases}OH\\OCH_3\\CH_3\\COOH\end{cases}$, die Evernsäure also:

$$O\begin{matrix}\diagup C_6H_2(COOH)(CH_3)(OCH_3)\\\diagdown C_6H_2(COOH)(CH_3)(OH)\end{matrix}.$$

In sehr vielen Flechten (*Cladonia*-, *Evernia*-, *Parmelia*- und *Usnea*-Arten) kommt die Usninsäure $C_{18}H_{18}O_7$ vor, deren letztes Zersetzungsproduct das Betaorcin $C_8H_{10}O_2$ ist.

Das Betaorcin ist wahrscheinlich $C_7H_5\begin{cases}(OH)_2\\CH_3\end{cases}$ constituirt, die Usninsäure daher

$$O\begin{matrix}\diagup C_7H_4(CO_2H)(CH_3)(OH)\\\diagdown C_7H_4(CO_2H)(CH_3)(OH)\end{matrix}.$$

In der *Roccella fuciformis* kommt eine Säure vor, die Erythrinsäure $C_{20}H_{22}O_{10}$, welche durch Kochen mit Alkalien zerfällt in Orsellinsäure $C_8H_8O_4$ und Picroërythrin $C_{12}H_{16}O_7$, welches seinerseits durch anhaltendes Kochen mit Alkalien sich zerlegt in Kohlensäure, Orcin $C_6H_3\begin{cases}(OH)_2\\CH_3\end{cases}$ und Erythrit $C_4H_{10}O_4$ (s. S. 120).

Die Picroërythrinsäure ist also die Erythritverbindung der Orsellinsäure: $C_6H_2\begin{cases}CO_2H\\CH_3\\OH\\O\,.\,C_4H_9O_3\end{cases}$, und die Erythrinsäure alsdann

$$O\begin{matrix}\diagup C_6H_2(CO_2H)(CH_3)(O\,.\,C_4H_9O_3)\\\diagdown C_6H_2(CO_2H)(CH_3)(OH)\end{matrix}.$$

Alle diese Flechtensäuren (Orsellsäure, Evernsäure, Usninsäure, Erythrinsäure) sind krystallisirende Körper, mit Ausnahme der Evernsäure färben sie sich durch Chlorkalk und an der Luft bei Gegenwart von Ammoniak roth. Das Orcin ist bei ihnen allen Endproduct der Einwirkung von Alkalien.

Im Wolfsmoose (*Cetraria vulpina*) ist die Vulpinsäure $C_{19}H_{14}O_5$ enthalten, welche beim Kochen mit Barythydrat zerfällt in Alphato-

luylsäure $C_6H_5 . CH_2 . CO_2H$ (s. S. 226), Oxalsäure und Methylalkohol:

$$C_{19}H_{14}O_5 + 4H_2O = \underset{\text{Alphatoluylsäure}}{2C_8H_8O_2} + \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_2H_2O_4} + CH_4O.$$

Sie bildet mit den Alkalien und Erdalkalien gelbe oder orange gefärbte in Wasser lösliche Salze.

Im Campecheholz *(Haematoxylon campechianum)* kommt das Hämatoxylin $C_{16}H_{14}O_6$ vor und kann durch Wasser ausgezogen werden. Es löst sich in Alkalien auf, oxydirt sich dann an der Luft sehr rasch und verwandelt sich in einen rothen Farbstoff, Haemateïn $C_{16}H_{10}O_5$. Am leichtesten gelingt diese Oxydation, wenn das Hämatoxylin mit Ammoniak übergossen wird, worin es sich mit purpurrother Farbe löst. Die Lösung wird immer dunkler roth und man kann dann durch Essigsäure das Hämateïn fällen.

Im Sandelholz ist das Santalin $C_{15}H_{14}O_5$ enthalten, welches in rothen mikroskopischen Krystallen auskrystallisirt.

Der Safflor (Blüthen von *Carthamus tinctorius*) enthält einen gelben Farbstoff und einen rothen, Carthamin. Die Zusammensetzung des Carthamins ist noch nicht ermittelt. Es liefert mit Kaliumhydrat geschmolzen Protocatechusäure $C_6H_3(CO_2H)(OH)_2$.

In Cochenille, dem Weibchen des Insects *Coccus cacti*, kommt der rothe Farbstoff Carminsäure $C_{17}H_{18}O_{10}$ vor, welcher durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt in Carminroth $C_{11}H_{12}O_7$ und einen Körper $C_6H_{10}O_5$ (eine Zuckerart), mit concentrirter Schwefelsäure bei 150^0 unter Kohlensäureentwickelung und gleichzeitiger Oxydation sich in Ruficoccin $C_{16}H_{12}O_6$ verwandelt:

$$C_{17}H_{18}O_{10} + O = C_{16}H_{12}O_6 + CO_2 + 3H_2O,$$

und mit Salpetersäure gekocht die Nitrococcussäure liefert:

$$C_8H_5(NO_2)_3O_3.$$

Die Nitrococcussäure ist die dreifach nitrirte Cresotinsäure $C_8H_8O_3$, ihre Constitution ist also:

$$C_6(NO_2)_3(CH_3)(OH)CO_2H.$$

Die Constitution des Ruficoccins ist wahrscheinlich:

$$C_{14}H_2\begin{cases}(CH_3)_2\\(OH)_4\\O_2\end{cases},$$

also das vierfach hydroxylirte Chinon des Dimethylanthracens.

Der am meisten verbreitete Farbstoff ist das die Blätter der Pflanze grün färbende Chlorophyll, Blattgrün. Es ist noch sehr wenig bekannt und scheint ein Gemenge von einem blauen und

einem gelben Farbstoff zu sein. Im Herbst verschwindet der blaue Farbstoff, die Blätter enthalten nur den gelben und werden daher gelb.

Bitterstoffe.

An die Flechten- und Farbstoffe schliessen sich die sog. Bitterstoffe eng an. Ihren Namen haben sie von ihrem intensiv bitteren Geschmack erhalten, und es werden zu ihnen häufig eine Anzahl der zu den Glucosiden gehörenden Verbindungen gezählt. Sie sind das wirksame Princip einer Reihe medicinisch wichtiger Pflanzen.

Santonin, *Santoninum*, $C_{15}H_{18}O_3$, im Wurmsamen enthalten, bildet farblose, perlglänzende Blättchen, die in Wasser sehr schwer, in Alkohol ziemlich leicht löslich sind. Es ist das Anhydrid der Santoninsäure $C_{15}H_{20}O_4$, in welche es sehr leicht durch Basen übergeführt wird. Von solchen santoninsauren Salzen ist das santoninsaure Natrium, *Natrum santonicum*, $C_{15}H_{19}NaO_4 + 3^1|_2 H_2O$ zu erwähnen, welches auf Zusatz von Säuren wieder das Santonin ausfallen lässt.

Picrotoxin, $C_{12}H_{14}O_5$, in den Kokkelskörnern enthalten, bildet glänzende, in Wasser ziemlich lösliche Nadeln.

Cetrarin, $C_{18}H_{16}O_8$, im isländischen Moos enthalten, bildet in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Nadeln, die auch in Alkalien und alkalischen Carbonaten sich lösen.

Gallenstoffe.

Wir gehen nun zur Beschreibung der wichtigsten den thierischen Organismus zusammensetzenden Theile über, wollen aber die chemischen Eigenschaften und Metamorphosen einiger in ihnen vorkommenden Stoffe vorausschicken.

Die Galle besteht der Hauptmasse nach aus den Kalium- und Natriumsalzen zweier Säuren, der Cholsäure und Choleïnsäure.

Cholsäure $C_{26}H_{43}NO_6$ bildet feine, in Wasser fast unlösliche, in Alkohol leicht lösliche Nadeln, welche süss schmecken und schwach sauer reagiren. Sie ist eine einbasische Säure. Mit verdünnten Säuren gekocht, spaltet sie sich in Glycocoll $C_2H_5NO_2$ (s. S. 86) und Dyslysin $C_{24}H_{36}O_3$:

$$C_{26}H_{43}NO_6 = C_2H_5NO_2 + C_{24}H_{36}O_3 + H_2O.$$

Das Dyslysin ist ein in Wasser unlöslicher, amorpher Körper. Wird dagegen die Cholsäure mit verdünnten Alkalien gekocht, so spaltet sie sich in Glycocoll und Cholalsäure $C_{24}H_{40}O_5$:

$$C_{26}H_{43}NO_6 + H_2O = C_2H_5NO_2 + C_{24}H_{40}O_5.$$

Die Cholalsäure krystallisirt in farblosen, glasglänzenden Octaëdern, welche in Wasser unlöslich sind.

Choleïnsäure $C_{26}H_{45}NO_7S$ ist in freiem Zustande nicht bekannt, weil sie beim Abdampfen ihrer Lösung sich zersetzt. Nur ihre Salze sind bekannt. Mit verdünnten Alkalien gekocht, zersetzt sie sich in Cholalsäure $C_{24}H_{40}O_5$ und Taurin $C_2H_7NO_3S$ (s. S. 73):

$$C_{26}H_{45}NO_7S + H_2O = C_{24}H_{40}O_5 + C_2H_7NO_3S.$$

Diese beiden Säuren, die Cholsäure und die Choleïnsäure, sind in wechselndem Verhältniss zu einander in der Galle fast aller Thiere enthalten. Nur in der Schweinegalle kommen zwei davon verschiedene Säuren vor, die Hyocholsäure und die Hyocholeïnsäure.

Die Hyocholsäure $C_{27}H_{43}NO_5$ bildet eine farblose amorphe Masse, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol ist. Ihre Salze (die Alkalisalze sind in Wasser löslich, die anderen nicht) schmecken bitter. Beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien zerfällt sie in Glycocoll $C_2H_5NO_2$ und Hyocholalsäure $C_{25}H_{40}O_4$:

$$C_{27}H_{43}NO_5 + H_2O = C_2H_5NO_2 + C_{25}H_{40}O_4.$$

Die Hyocholsäure bildet warzenförmige in Wasser unlösliche Krystalle.

Die Hyocholeïnsäure $C_{27}H_{45}NSO_6$ ist nur in geringer Menge in der Schweinegalle enthalten. Sie zerfällt durch Alkalien in Taurin $C_2H_7NSO_3$ und Hyocholalsäure $C_{25}H_{40}O_4$.

Ausser den beiden Säuren ist als Bestandtheil der Galle noch das Cholesterin zu erwähnen. Das Cholesterin $C_{26}H_{44}O$ findet sich ausserdem noch im Blut, im Gehirn, im Eigelb, und ist in der Galle zuweilen in so bedeutender Quantität enthalten, dass es sich in knollenartigen Massen darin absetzt (Gallensteine). Ebenso bildet es einen Hauptbestandtheil des Wollfetts. Auch in den Pflanzen ist sein Vorkommen nachgewiesen worden. Es krystallisirt in farb-

losen, glänzenden Blättchen oder seideglänzenden Nadeln mit 1 Mol. H_2O, die bei 145^0 schmelzen und bei 360^0 sieden. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist. Es ist ein Alkohol, bildet ein Chlorid $C_{26}H_{43}Cl$, Aether etc.

In der Galle kommen auch Farbstoffe vor, welchen sie ihre eigenthümliche Farbe (goldroth beim Menschen, grasgrün bei den Pflanzenfressern) verdankt. Bilirubin $C_{16}H_{18}N_2O_3$, ein hellrothes, an der Luft sich braun färbendes Pulver, unlöslich in Wasser und Alkohol. Bei Icterus bewirkt es die Gelbfärbung der Haut. Durch Sauerstoffabsorption wird es grün gefärbt, weshalb die goldrothe Farbe der Galle beim Stehen an der Luft in grün übergeht. Es verwandelt sich nämlich das Bilirubin in Biliverdin $C_{16}H_{18}N_2O_4$, ein schwarzgrünes, in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches Pulver, welches durch Schwefligsäureanhydrid gelb gefärbt wird.

Proteïnstoffe.

Im Thier- und Pflanzenorganismus kommt eine Anzahl sehr hoch constituirter Körper theils in fester Form, theils gelöst vor, welche grosse Verwandtschaft mit einander besitzen und daher unter dem Namen Proteïnkörper oder Eiweissstoffe zusammengefasst werden. Alle enthalten sie Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel. Die verschiedenen Arten unterscheiden sich auch in ihrer Zusammensetzung, doch sind diese Unterschiede so gering, dass unsere Bestimmungsmethoden nicht mehr ausreichen, um ihre Zusammensetzung auch nur in einer empirischen chemischen Formel geben zu können.

In den Pflanzen sind sie nur in geringerer Quantität enthalten, hier treten sie gegen die Kohlenhydrate zurück; dagegen bilden sie im Thierreich die Hauptmenge der organischen Bestandtheile.

Sie kommen entweder gelöst vor (in den pflanzlichen und thierischen Flüssigkeiten) oder ungelöst in weichem, feuchtem Zustande, und zwar als organisirte Gebilde oder amorph (als Gerinsel in Flüssigkeiten). Ihre Lösung im Pflanzen- und Thierkörper wird durch die Gegenwart geringer Mengen von Basen oder Säuren oder auch von Salzen bewirkt. Aus dieser Lösung können sie durch Kochen, durch Alkalien, Säuren, verschiedene Salze, niedergeschlagen werden, und bilden alsdann meist amorphe, flockige, weiche, geruch- und geschmacklose, in getrocknetem Zustande durchscheinende, spröde Massen. In reinem Wasser sind sie unlöslich, in verdünnten Alkalien löslich. Sie sind ausserordentlich leicht veränderlich, schon durch das Fällen aus einer Lösung und durch das Wiederlösen werden sie in geringem Maasse zersetzt. In feuchtem Zustande aufbewahrt, erleiden sie schnell tiefgreifende Zersetzung, sie faulen, und liefern

eine grosse Menge niederer constituirter Stoffe (Kohlensäure, flüchtige Fettsäuren, Fette, Milchsäure, Ammoniak, Aminbasen, Ammoniumsulfid, Leucin, Tyrosin). Faulende Eiweissstoffe theilen ihre chemische Bewegung auch manchen anderen Stoffen mit, sie wirken als Fermente, sind Gährungserreger. Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure werden sie in Leucin ($C_6H_{13}NO_2$) Tyrosin $C_9H_{11}NO_3$ und eine der Asparaginsäure homologe Säure, die Glutaminsäure $C_5H_9NO_4$ gespalten.

Das **Tyrosin** $C_9H_{11}NO_3 = C_6H_4(OH) . C_2H_3(NH_2)COOH$, ist ein Zersetzungsproduct der Eiweissstoffe und findet sich daher in fauligen thierischen Flüssigkeiten, in faulem Käse etc. Es bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, das in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in heissem löslich ist. Es ist eine Aminsäure und verbindet sich sowohl mit Säuren als mit Basen. Daher löst es sich in Alkalien und verdünnten Säuren leicht auf. Mit Salpetersäure giebt es ein Nitroderivat $C_6H_3(NO_2)(OH) . C_2H_3(NH_2)COOH$, mit Schwefelsäure Sulfosäuren.

Man erkennt Eiweissstoffe an folgenden Reactionen:

Conc. Salpetersäure färbt sie beim Erwärmen stark gelb (Xanthoproteïnreaction).

Mit Mercurinitrat [$Hg(NO_3)_2$] gekocht und darauf mit einer Spur salpetriger Säure versetzt, werden sie roth gefärbt (Millon's Reaction).

Durch conc. Schwefelsäure werden sie auf Zusatz von Zuckerlösung anfangs roth, dann violettroth gefärbt.

In Kalilauge gelöst werden sie auf Zusatz von Kupferlösung violettroth gefärbt.

Mit dem sauren Magensaft bei 30⁰—40⁰ digerirt, gehen alle Albumine in Lösung, sie erzeugen die sog. Peptone, welche nichts anderes als ein Gemenge von Leucin, Tyrosin etc. sind, also keine Eiweissstoffe mehr.

Man unterscheidet vier Gattungen von Proteïnstoffen, jedoch sind die Unterschiede nur sehr unbedeutend:

1) **Albumine,** Eieralbumin, Serumalbumin, Pflanzenalbumin, Globulin.

Sie werden durch Erwärmen ihrer Lösung auf 60^0—70^0 niedergeschlagen (coagulirt).

2) **Caseïne,** Thiercaseïn, Pflanzencaseïn (Legumine).

Sie werden durch die Schleimhaut des Kälbermagens (Lab) zum Gerinnen gebracht.

3) **Fibrine,** Blutfibrin, Muskelfibrin (Myosin), Kleberstoffe.

Sie werden unlöslich, sobald sie den Organismus verlassen.

4) **Proteïde,** Hämoglobin, Vitellin.

Sie werden durch verschiedene Agentien in Albumine und andere Stoffe gespalten.

Albumine. Die Albumine kommen 1) in den Pflanzensäften vor und können aus den getrockneten Pflanzen durch kaltes Wasser ausgezogen werden. Sie kommen 2) im Weissen der Vogeleier, in den thierischen Ernährungsflüssigkeiten, im Blutplasma, im Chylus, in der Lymphe, in den serösen Flüssigkeiten, in den Gewebssäften, im thierischen Samen und in der Milch vor. In allen Fällen befinden sie sich durch den Salzgehalt der Flüssigkeiten in Lösung und können durch Zusatz von vielem Wasser abgeschieden werden.

Bei 60° werden Albuminlösungen trübe und bei 75° scheidet sich alles Albumin in weissen Flocken aus.

Bei Gegenwart geringer Mengen von Säuren oder Salzen genügt eine niedrigere Temperatur, dagegen ist bei Anwesenheit geringer Mengen von Alkalien höhere Temperatur erforderlich zur Coagulation. Stark alkalische und stark saure Albuminlösungen gerinnen nicht in der Hitze.

Bei der Gerinnung wird Schwefelwasserstoff frei. Geronnenes Albumin ist unlöslich in Wasser.

Wird eine Albuminlösung mit einer Säure (z. B. Salzsäure von 0.2 %) stark angesäuert, so verliert sie ihre Fähigkeit, beim Erhitzen zu coaguliren, gerinnt jedoch beim Neutralisiren mit einer Base. Die Lösung enthält nämlich sog. Acidalbumin.

Wird coagulirtes Eiweiss mit conc. Kalilauge versetzt, so erhält man eine feste elastische Gallerte, die beim Auswaschen bis zur constanten Zusammensetzung Alkali verliert. Dieses Albumin ist Alkalialbumin genannt worden; es ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem, die Lösung bleibt aber nach dem Erkalten klar. Im Thier- und Pflanzenorganismus sind viele Albumine als Alkalialbumine enthalten.

Eine besondere Modification von Albumin ist das hauptsächlich in der Krystalllinse des Auges enthaltene und daher Krystallin genannte Eiweiss. Es kommt auch in untergeordneter Menge im Eierweiss, im Chylus etc. vor und heisst auch Globulin. Es wird aus seiner Lösung durch Einleiten von Kohlensäure als weisses Pulver gefällt.

Dem Albumin ähnliche Stoffe sind ausserdem Paralbumin, in hydropischen Ovarien enthalten, welches durch Kochen nur unvollständig gefällt wird. Es ist löslich in Wasser.

Pancreatin, im Pancreassaft enthalten,

Ptyalin, im Speichel enthalten,

Diastase, in keimenden Gerstensamen enthalten.

Die drei letzteren bewirken die Umwandlung von Stärke in Zucker.

Caseïne. Die Caseïne sind Alkalialbuminate, welche durch Alkohol, Metallsalze und Säuren fällbar sind. Die reinen Lösungen gerinnen nicht beim Kochen, wohl aber nach Zusatz von Calciumchlorid, Calciumsulfat und Magnesiumsulfat. Die natürlichen Lösungen (Milch) gerinnen allmählig beim Stehen an der Luft, weil in der Lösung Milchsäure (aus dem Milchzucker) entsteht. Sie gerinnen ferner durch Kälberlab, wahrscheinlich in Folge eines im Lab enthaltenen Ferments.

Das thierische Caseïn ist hauptsächlich in der Milch enthalten, das Pflanzencaseïn (Legumin) hauptsächlich in den Leguminosen und Mandeln.

Fibrine. Im Blut, im Chylus, in der Lymphe und in manchen serösen Exsudaten enthalten. Das Blut gerinnt nach dem Verlassen des thierischen Organismus, und das Gerinsel ist das Fibrin. Beim Schlagen des Blutes mit einem Glasstabe scheidet es sich faserig aus. Es bildet eine weisse, zähe, amorphe Masse.

Im Blut ist kein Fibrin enthalten, es entsteht erst durch Vereinigung von Paraglobulin und Fibrinogen. Das Paraglobulin ist hauptsächlich in den rothen Blutkörperchen enthalten, diffundirt aus diesen in die Blutflüssigkeit (Plasma) und ist noch nach der Gerinnung des Bluts in der zurückbleibenden Flüssigkeit (Serum) enthalten, weil es in überwiegender Menge vorhanden ist. Es wird durch Einleiten von Kohlensäure in seine Lösung gefällt und ist dem Globulin sehr ähnlich.

Das Fibrinogen ist eine klebrige, durch Kohlensäure aus seinen Lösungen schwer ausfällbare Masse, die beim Zusammentreffen mit Paraglobulin sofort gerinnt, Fibrin erzeugt.

In den Muskeln ist eine Flüssigkeit enthalten (Muskelplasma), welche nach dem Tode durch Gerinnung erstarrt

(Todtenstarre). Der so abgeschiedene, unlösliche Körper heisst Myosin oder Fleischfibrin.

Der dem Fibrin anologe Pflanzenstoff heisst Kleber. Er wird durch Auskneten von Weizenmehl in einem dünnen Seidengewebe, durch dessen Poren alles Stärkemehl hindurchgeht, gewonnen. Er bildet dann eine klebrige, nach dem Trockenen hornartige, spröde Masse und ist ein Gemenge mehrerer Stoffe (Glutencaseïn, Glutenfibrin, Mucedin und Gliadin).

Proteïde. Das Blut verdankt seine rothe Farbe einem in den Blutkörperchen enthaltenen rothen Farbstoff, welcher in mikroskopisch kleinen, schön ausgebildeten Krystallen erhalten werden kann, und Hämoglobin heisst. Das Hämoglobin krystallisirt mit Krystallwasser, welches es beim Liegen an der Luft allmählig verliert, und löst sich in Wasser zu einer rothen Flüssigkeit auf. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Kochen mit Alkohol ein rostfarbener Niederschlag ab, welcher beim Auswaschen mit Säure-haltigem Weingeist farblos wird, und nun nichts anderes als Albumin ist. Der im Säure-haltigen Weingeist sich lösende Farbstoff heisst Hämatin.

Das Hämoglobin enthält Eisen. Beim Erhitzen zersetzt es sich und nach dem Glühen an der Luft hinterlässt es einen Rückstand von reinem Eisenoxyd.

Das Hämoglobin vermittelt im Blute die Aufnahme von Gasen. Es absorbirt begierig Sauerstoff und entlässt ihn wieder, sobald man durch seine Lösung ein anderes Gas (z. B. Kohlensäure) anhaltend hindurchleitet. Ozonhaltigen Stoffen entzieht es das Ozon, welches es wie gewöhnlichen Sauerstoff wieder entlässt. Durch Aufnahme von Sauerstoff wird es heller, durch Aufnahme von Kohlensäure dunkler roth gefärbt. Es ist daher Sauerstoff-haltiges Blut (Arterienblut) hellroth, Kohlensäure-haltiges Blut (Venenblut) dunkelroth gefärbt.

Mit Kohlenoxyd verbindet es sich zu einer krystallisirenden blaurothen Verbindung, die haltbarer als Sauerstoff-Hämoglobin ist. Ebenso verbindet es sich mit Stickstoffoxyd und mit Blausäure zu Verbindungen, die noch haltbarer sind als Kohlenoxyd-Hämoglobin.

Daher sind die drei erwähnten Verbindungen (CO, NO, HCN) starke Gifte und bewirken den Tod, weil sie das Hämoglobin unfähig machen, Sauerstoff aufzunehmen.

Das Zersetzungsproduct des Hämoglobins, das Hämatin, bildet ein blauschwarzes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches, in Alkalien, Ammoniak und verdünnten Säuren lösliches Pulver, welches mit Salzsäure eine krystallisirbare, für die Nachweisung von Blut charakteristische Verbindung eingeht.

Bringt man auf den Objectträger eines Mikroskops ein Stückchen eingetrockneten Blutes, setzt ein Körnchen Kochsalz hinzu, bedeckt beides mit einer Glasplatte, lässt darauf das Pulver von einem Tropfen Eisessig durchdringen und erwärmt den Objectträger über der Lampe, bis die Essigsäure Blasen zu werfen beginnt, so beobachtet man nach dem Erkalten der Masse unter dem Mikroskope, dass das ganze Sehfeld mit kleinen schwarzen Krystallen sich anfüllt.

Das Spectrum einer Hämoglobinlösung zeigt Absorptionsstreifen und zwar sind dieselben verschieden für Sauerstoff-, Kohlenoxyd- und Stickoxyd-Hämoglobin.

Im Dotter der Eier ist ein Stoff enthalten, welcher neben den allen Albuminaten gemeinsamen Stoffen (C, H, N, O, S) noch Phosphor enthält, das Vitellin. Durch warmen Alkohol zersetzt es sich in sich ausscheidendes Albumin und gelöst bleibendes Lecithin, welches allen Phosphor des Vitellins enthält.

Das Lecithin $C_{42}H_{84}NPO_9$ ist ein eigenthümliches Glycerid. Es bildet eine krystallinische, in Alkohol leicht lösliche Masse, die durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Basen zerfällt in Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$, Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$, Neurin $C_5H_{15}NO_2$ und Glycerinphosphorsäure $C_3H_7O_2 . H_2PO_4$ (s. S. 103).

Das Neurin, welches künstlich durch Erhitzen von Trimethylamin $(CH_3)_3N$ mit Glycolchlorhydrin $CH_2(OH)\text{-}CH_2Cl$ erhalten werden kann, besitzt die Constitution:

$$CH_2OH\text{-}CH_2N(CH_3)_3OH,$$

und ist eine Ammoniumbase, deren Stickstoff mit drei Methylgruppen, einem Hydroxyl und dem einwerthigen Rest des Glycols (Glycol minus OH) verbunden ist. Es krystallisirt in feinen, zerfliesslichen Krystallnadeln, die stark basische Eigenschaften zeigen, aus der Luft Kohlensäure anziehen

und beim Kochen zerfallen in Trimethylamin und Glycol. Mit Säuren bildet es gut krystallisirende Salze. Durch Oxydation wird es in Oxyneurin $C_5H_{13}NO_3$ verwandelt, welches in den Runkelrüben (*Beta vulgaris*) vorkommt und auch Betaïn genannt worden ist. Künstlich wird es durch Einwirkung von Trimethylamin auf Monochloressigsäure $CH_2Cl{-}COOH$ erhalten. Seine Constitution ist demnach $COOH{-}CH_2N(CH_3)_3OH$. Es bildet grosse, zerfliessliche Krystalle mit basischen Eigenschaften.

Aus den erwähnten Thatsachen lässt sich die Constitution des Lecithins herleiten. Es ist Glycerin, in welchem 2 H durch den Oelsäure- und Palmitinsäurerest vertreten sind, das dritte H durch den Phosphorsäurerest, in welchem wiederum ein H durch den Neurinrest ausgetauscht ist, also:

$$\begin{array}{l} CH_2 . O . C_{18}H_{33}O \\ CH . O . C_{16}H_{31}O \\ CH_2 . O . PO \begin{cases} OH \\ O . CH_2{-}CH_2{-}N(CH_3)_3OH \end{cases} \end{array}$$

Die Zusammensetzung der verschiedenen Proteïnstoffe kann, wie oben erwähnt, nur in Procentzahlen gegeben werden, nicht in chemischen Formeln. Wir wollen einige hier aufführen:

	Eierweiss	Blutalbumin	Pflanzenalbumin	Blutfibrin	Pflanzenfibrin
C =	53.4 %	53.0 %	53.4 %	52.6 %	53.4 %
H =	7.0 %	7.1 %	7.1 %	7.0 %	7.1 %
N =	15.6 %	15.6 %	15.6 %	17.4 %	15.6 %
O =	22.4 %	23.1 %	23.0 %	21.8 %	22.8 %
S =	1.6 %	1.2 %	0.9 %	1.2 %	1.1 %

	Milchcaseïn	Leguminosencaseïn	Mandelncaseïn	Hämoglobin
C =	53.6 %	51.5 %	50.8 %	53.8 %
H =	7.1 %	7.0 %	6.7 %	7.3 %
N =	15.7 %	16.8 %	18.4 %	16.1 %
O =	22.6 %	24.3 %	23.7 %	21.9 %
S =	1.0 %	0.4 %	0.4 %	0.5 %
				Fe = 0.4 %

An die Albumine schliesst sich eine Reihe Stickstoffhaltiger Stoffe an, welche aus den eigentlichen Proteïnstoffen entstanden, mit diesen noch grosse Aehnlichkeit besitzen, sich jedoch durch einen erheblich geringeren Kohlenstoffgehalt von ihnen unterscheiden. Sie besitzen den gemeinschaftlichen Namen **Albuminoïde.**

In den Zellen und Geweben geht bei manchen pathologischen Zuständen eine eigenthümliche Veränderung vor sich, die Gewebe erlangen eine wachsartige Consistenz und werden hart. Alsdann bildet sich ein Stoff, der durch Jod allein rothbraun, durch Jod nach Benetzung mit concentrirter Schwefelsäure grün oder blau gefärbt wird. Wegen dieser mit dem Stärkemehl (Amylum) ähnlichen Reaction hat man diesen Stoff Amyloïd genannt. Es ist eine farblose, zerbröckelnde Masse, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Es geht schwer in Fäulniss über.

Die thierischen Bindegewebe bilden beim längeren Kochen mit Wasser eine klare Lösung, welche beim Erkalten zu einer weichen, elastischen Masse erstarren. Dieser beim Erkalten gelatinirende Stoff heisst Leim. Man unterscheidet Knochenleim oder Glutin, und Knorpelleim oder Chondrin.

Das Glutin ist in trockenem Zustande eine farblose, durchsichtige, spröde Masse, welche in Wasser aufquillt und sich (bei 40 %) mit Wasser imbibirt, ohne sich zu lösen. Beim Kochen mit Wasser entsteht eine dünnflüssige Lösung, die beim Erkalten gelatinirt. Durch oft wiederholtes Kochen mit Wasser, schneller mit verdünnten Säuren, und beim Erhitzen mit Wasser in geschlossenen Gefässen auf 140^0 verliert es die Fähigkeit, beim Erkalten zu gelatiniren.

Aus seiner Lösung wird es durch Alkohol und durch Gerbsäure gefällt. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es zersetzt (neben anderen Zersetzungsproducten entstehen hauptsächlich Glycocoll und Leucin). In feuchtem Zustande geht es leicht in Fäulniss über.

Das Chondrin ist dem Glutin sehr ähnlich, unterscheidet sich jedoch von diesem dadurch, dass es durch verdünnte Säuren, durch Eisen-, Kupfer-, Blei- und Silbersalze aus seinen Lösungen gefällt wird, und dass es bei der Zersetzung mit concentrirter Schwefelsäure nur Leucin, kein Glycocoll giebt. Concentrirte Salzsäure zersetzt es gleichfalls, es entsteht dabei unter Anderem ein gährungsfähiger Zucker, Chondroglycose.

Die hornartigen Gewebe (die Haare, Wolle, Federn, Nägel, Krallen, Klauen, Hufe, Hörner, Epidermis, Epithelium) enthalten als Hauptbestandtheil Hornstoff oder Keratin. Das Keratin bildet mit Wasser keinen Leim, löst sich aber damit bei 150^0 digerirt auf, und gelatinirt nicht nach dem Erkalten.

Haare und Wolle enthalten viel Schwefel (ca. 5%), davon einen Theil so lose gebunden, dass sie ihn an Blei oder Silber abzugeben vermögen (Schwarzfärben der Haare mit einem Bleikamm).

Mucin oder Schleimstoff, im Speichel, Schleim, Galle, Synovia, Harn, Samen, Fäces und in den Drüsen enthalten, bildet eine farblose, undurchsichtige, flockige Masse, die nach dem Trockenen spröde und hornartig wird. Es ist unlöslich in Wasser, quillt aber darin stark auf. In verdünnter Kochsalzlösung löslich. Die Lösung ist fadenziehend und schäumt nach dem Umschütteln. Es enthält keinen Schwefel.

Endlich ist noch zu erwähnen das Elastin, das elastische Gewebe der Bindegewebsformen, welches in feuchtem Zustande sehr elastisch ist, unlöslich in Wasser, verd. Säuren und Alkalien, in trockenem Zustande hart und spröde, mit Wasser aufquellend. Beim Kochen mit Schwefelsäure giebt es Leucin, kein Tyrosin.

An die Albuminoïde reiht sich noch das Seidenfibrin an, welches Hauptbestandtheil der Seide ist. Es ist eine weisse, glänzende Masse, unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien und concentrirten Säuren. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es Leucin und Tyrosin, Glycocoll und Zucker.

Bekanntlich besteht der wesentliche Unterschied zwischen Pflanzen- und Thierleben darin, dass die ersteren aus einfacheren Verbindungen, wie Kohlensäure, Wasser, Ammoniak etc., welche sie aus der Luft und dem Boden aufnehmen, die hochconstituirten Verbindungen zusammensetzen, während die Thiere die von den Pflanzen aufgebauten Ver-

bindungen aufnehmen und sie durch den Lebensprocess wieder zu den ursprünglichen einfachen Verbindungen zersetzen. Das Pflanzenleben ist ein synthetischer und Reductionsprocess, (die Pflanzen athmen vorwiegend Kohlensäure ein und Sauerstoff aus), das Thierleben dagegen ist ein analytischer und Oxydationsproces, (die Thiere athmen Sauerstoff ein und Kohlensäure aus).

Anhang.

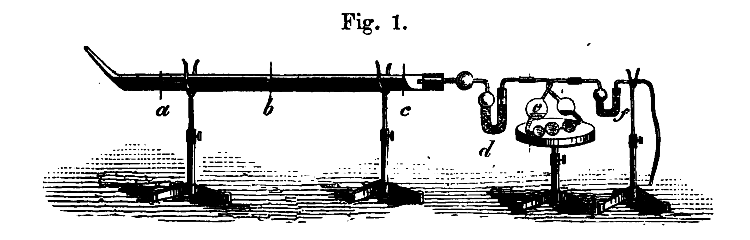
Um die Constitution eines Körpers zu ermitteln, sind zwei Wege dem Chemiker gegeben, die beide gewöhnlich zugleich eingeschlagen werden. Man sucht entweder einen complicirt zusammengesetzten Körper durch einfache Reactionen in einfachere Stoffe, deren innerer Bau bekannt ist, zu zerlegen, oder man stellt aus den einfacheren Körpern die complicirteren dar. Der erste Weg ist der analytische, der zweite der synthetische. Wir wollen beide beschreiben, jedoch die Methode zur Bestimmung der procentischen Zusammensetzung und der Grösse eines Molecüls vorausschicken.

Ermittelung der Zusammensetzung einer organischen Substanz.

Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs. Kohlenstoff und Wasserstoff werden stets in einer Operation bestimmt. Man verbrennt, wie wir bereits in der Einleitung bemerkt haben, den Kohlenstoff zu Kohlensäure, den Wasserstoff zu Wasser. Zu diesem Zwecke dienen vorzüglich zwei sauerstoffreiche und ihren Sauerstoff leicht abgebende Substanzen, das Kupferoxyd CuO und das Bleichromat $PbCrO_4$, oder eine Mischung beider. Die Verbrennung geschieht in einer 60—70 Cm. langen Röhre von schwer

schmelzbarem Glase (Fig. 1.). Man zieht die Glasröhre an einem Ende zu einer Spitze aus, die man in stumpfem Winkel

Fig. 1.



aufwärts biegt und zuschmelzt, beschickt die Röhre bis zur Hälfte mit frisch ausgeglühtem ganz trockenem Kupferoxyd (oder Bleichromat), (bis *b*) fügt die genau gewogene Substanz hinzu, und mischt sie mit dem Kupferoxyd vermittelst eines Messingstabes, welcher an einem Ende spiralförmig gewunden ist. Darauf füllt man die Röhre vollständig mit Kupferoxyd, verbindet mit ihr durch einen gut schliessenden Kork eine U-förmig gebogene, mit Chlorcalcium gefüllte Röhre (*d*), welche das durch die Verbrennung entstehende Wasser aufnehmen soll, und verbindet endlich mit der Chlorcalciumröhre einen eigenthümlich construirten Kugelapparat (*e*) welcher zur Absorption der Kohlensäure mit ziemlich concentrirter Kalilauge gefüllt ist und in einem kleinen mit Kalistückchen gefüllten U-förmigen Röhrchen (*f*) abschliesst, das die letzten Spuren der Kohlensäure sowohl, als auch die durch den Gasstrom aus der Kalilauge mitgerissene Feuchtigkeit aufzunehmen bestimmt ist.

Durch leises Aufklopfen erzeugt man in der Verbrennungsröhre eine Gasse zum Entweichen der gasförmigen Verbrennungsproducte. Man legt die Röhre dann in den eigens dazu construirten Verbrennungsofen, der jetzt gewöhnlich mit Gas geheizt wird.

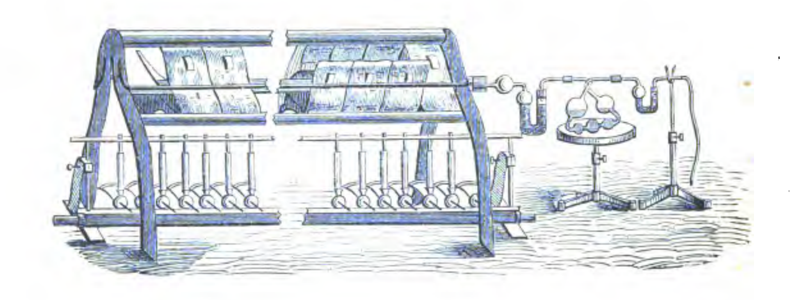
Fig. 1 stellt die zur Analyse vorbereitete Verbrennungsröhre, Fig. 2 den ganzen Apparat dar.

Bis *a* ist reines Kupferoxyd.
Von *a*—*b* die Mischung von Kupferoxyd und Substanz.
Von *b*—*c* wieder reines Kupferoxyd.

d ist das Chlorcalciumrohr.
e der mit Kalilauge gefüllte Kugelapparat.
f das mit festem Kaliumhydrat gefüllte Rohr.

Sowohl das Chlorcalciumrohr als auch der Kohlensäure-Absorptionsapparat werden vor der Verbrennung genau gewogen.

Fig. 2.



Man leitet nun die Verbrennung so, dass man bei *c* anfangend und allmählig nach hinten fortschreitend die Röhre zur Rothgluth bringt und an dem Einsteigen der Gasblasen in *e* den Gang der Operation beobachtet. Wenn die Verbrennung beendet ist, so steigt die Kalilauge in die dem Chlorcalciumrohr zunächst liegende Kugel zurück. Man löscht alsdann die Flammen, bricht die zugeschmolzene Spitze des Verbrennungsrohrs ab, saugt einige Zeit Luft durch den Apparat, um alle im Rohr befindliche Kohlensäure und alles Wasser in die Absorptionsapparate zu schaffen, nimmt die einzelnen Theile aus einander und wägt das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat wieder. Die Gewichtsdifferenz zwischen den beiden Wägungen des Chlorcalciumrohrs giebt die Menge des Wassers, des Kaliapparats die Menge der Kohlensäure, welche aus dem Wasserstoff und dem Kohlenstoff der zu untersuchenden Substanz entstanden sind, an.

Die Menge des gefundenen Wassers verhält sich zu der des Wasserstoffs wie $H_2O:H_2$, also wie 18:2 oder 9:1, der Wasserstoff beträgt $^1/_9$ des Wassers; die Menge der gefundenen Kohlensäure verhält sich zu der des Kohlenstoffs wie $CO_2:C$, also wie 44:12, oder 11:3, der Kohlenstoff beträgt $^3/_{11}$ der Kohlensäure.

Ist die zu untersuchende Substanz eine Flüssigkeit, so ändert man das Verfahren nur dahin ab, dass man die Substanz in ein kleines Glaskügelchen Fig. 3 durch Erwärmen desselben und Eintauchen seiner Spitze in die Flüssigkeit bringt, die Verbrennungsröhre bis *a* der Fig. 1 mit Kupferoxyd beschickt, das Glaskügelchen mit der Substanz hineinwirft und die Röhre dann mit Kupferoxyd völlig anfüllt. Im Uebrigen wird die Operation geleitet, wie oben beschrieben ist.

Fig. 3.

Enthält die Substanz ausser Kohlenstoff und Wasserstoff auch Stickstoff, so wird durch den Sauerstoff des Kupferoxyds ein Theil des Stickstoffs in Stickstoffoxyd NO übergeführt, welches von Kalilauge ebenso wie Kohlensäure absorbirt wird und daher die Bestimmung der Kohlensäure unmöglich machen würde, wenn das Stickstoffoxyd nicht wieder in Stickstoff reducirt würde. Dies geschieht durch metallisches Kupfer. In der Rothgluth nämlich besitzt das Kupfer die Fähigkeit, dem Stickstoffoxyd den Sauerstoff vollständig zu entziehen.

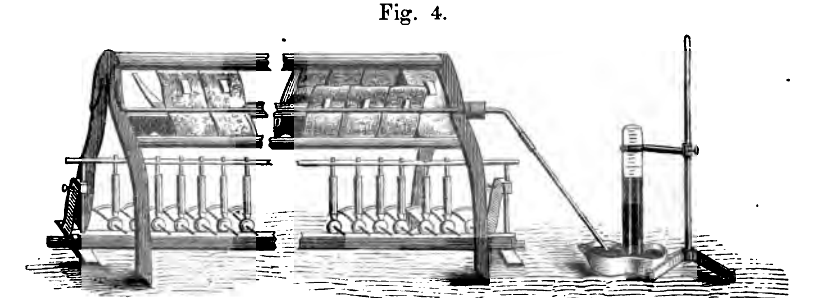
Bei stickstoffhaltigen Substanzen wird daher die Röhre nicht vollständig mit Kupferoxyd gefüllt, sondern man lässt etwa 10 Cm. freien Raum, schiebt alsdann eine vorher im Wasserstoffstrome ausgeglühte Kupferspirale hinein, und leitet sonst die Operation wie gewöhnlich.

Wenn man eine Substanz zu verbrennen hat, welche Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Phosphor enthält, so darf man nicht mit Kupferoxyd glühen, sondern mit Bleichromat, und auch dann müssen die ersten drei oder

vier Gasflammen des Ofens klein gehalten werden, damit die Röhre am vorderen Ende nicht zum vollen Glühen gelangt.

Bestimmung des Stickstoffs. In den meisten Fällen kann der Stickstoff einer organischen Substanz in die Form von Ammoniak übergeführt werden (ausgenommen sind alle Nitrokörper und einige aromatische Amide). Man glüht alsdann die Substanz in ähnlicher Weise, wie es bei der Verbrennung geschieht, mit Natronkalk (einem Gemenge gleicher Theil Natriumhydrat und Kalk) in einer schwer schmelzbaren Glasröhre, lässt das entwickelte Ammoniak durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure absorbirt werden, und bestimmt das so gebildete Ammoniumchlorid in der Form von Ammoniumplatinchlorid $(NH_4Cl)_2PtCl_4$. Ist der Stickstoff dagegen als Nitrogruppe in der Substanz enthalten, so wird er in der Weise bestimmt, dass man die Substanz wie bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrennt, jedoch mit der Abweichung, dass man vor dem Einfüllen des Kupferoxyds eine 5 Cm. lange Schicht reinen Natriumbicarbonats in die Röhre bringt, alsdann das Kupferoxyd und die zu untersuchende Substanz und schliesslich die Kupferspirale. An das vordere, offene Ende der Röhre schliesst sich luftdicht befestigt ein Gasleitungsrohr an (Fig. 4), welches in einer Quecksilberwanne unter Quecksilber taucht und in eine graduirte mit Quecksilber gefüllte und umgestülpte Röhre hineinragt. Ueber das Quecksilber

Fig. 4.



der graduirten Röhre bringt man eine Schicht Kalilauge. Man leitet die Operation so, dass man zuerst am hinteren Ende der Verbrennungsröhre beginnt, einen Theil des Natriumbicarbonats zum Glühen bringt (welches dadurch in Natriumcarbonat und freie Kohlensäure zersetzt wird) und zwar so lange glüht, bis alle atmosphärische Luft aus der Röhre verdrängt ist. Man erkennt dies daran, dass die aus dem Gasleitungsrohr aufsteigenden Blasen *vollständig* von Kalilauge absorbirt werden. Alsdann bringt man die Kupferspirale und das Kupferoxyd allmählig nach hinten fortschreitend, zum vollen Glühen. Die entweichenden Gase werden nunmehr in der graduirten Röhre aufgefangen. Am Schlusse der Operation glüht man wieder das Natriumbicarbonat stärker, bis alle Gasblasen von der Kalilauge absorbirt werden. Ueber dem Quecksilber befindet sich jetzt nur Stickstoffgas. Man stellt nach beendeter Verbrennung das graduirte Rohr in Wasser und bestimmt aus dem gefundenen Volum des Stickstoffs mit Berücksichtigung seiner Temperatur und der in ihm enthaltenen Feuchtigkeit sein Gewicht.

Chlor, Brom und Jod werden entweder so bestimmt, dass man die zu untersuchende Substanz mit reinem Aetzkalk (gebranntem Marmor) in einer Verbrennungsröhre glüht, den Kalk in Wasser vertheilt, mit Salpetersäure schwach ansäuert und aus der filtrirten Lösung mit Silbernitrat die Halogene fällt und als Silberchlorid etc. bestimmt. Oder man schliesst die Substanz mit ihrem 20—30fachen Volum concentrirter Salpetersäure und einer abgewogenen Menge festen Silbernitrats in eine Röhre ein, welche man auf 100^0—200^0 mehrere Stunden lang erhitzt. Dadurch wird die Substanz vollständig oxydirt und alles Halogen ist an Silber gebunden, in unlöslicher Form abgeschieden, und zur Bestimmung geeignet.

Schwefel und Phosphor werden in der Weise bestimmt, dass man die zu untersuchende Substanz mit einem Gemenge von 4 Theilen Natriumcarbonat und 1 Theile Kaliumnitrat in einer Verbrennungsröhre glüht, wodurch die Schwefelverbindung zu Natriumsulfat und die Phosphorverbindung zu Natriumphosphat zersetzt wird. Die Schwefelsäure des Sulfats fällt man mit Bariumchlorid, die

Phosphorsäure des Phosphats mit Magnesiumsulfat und Ammoniak. Oder man schliesst die Substanz mit ihrem 20—30fachen Volumen concentrirter Salpetersäure ein und erhitzt sie auf 100^0—200^0. Dadurch wird der Schwefel zu Schwefelsäure, der Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt, welche dann nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt werden.

Andere Bestandtheile organischer Verbindungen werden nach Zerstörung der organischen Substanz nach den üblichen Methoden der analytischen Chemie bestimmt.

Ermittelung der Moleculargrösse einer organischen Substanz.

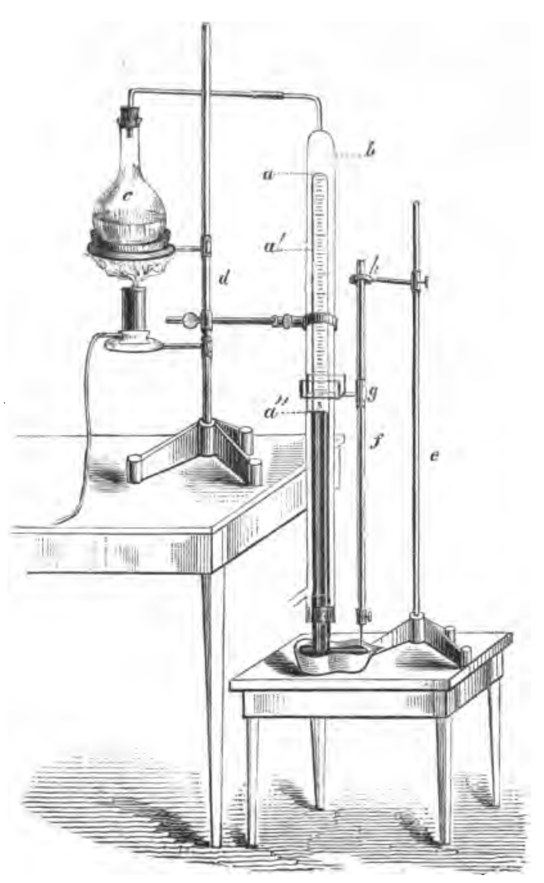
Die einfachste Methode, um die Moleculargrösse eines Körpers zu ermitteln, ist, wie bereits in der Einleitung ausgeführt worden ist, die Bestimmung des Gewichts des Körpers in gasförmigem Zustande, bezogen auf ein gleiches Volum Luft oder Wasserstoff. Da das Atomgewicht des Wasserstoffs allgemein als Einheit angenommen ist, so ist es vortheilhafter, auf ihn das Volumgewicht aller Körper zu beziehen, weil daraus die Moleculargrösse durch Verdoppelung der gefundenen Zahl sofort hervorgeht. Da aber Druck und Temperatur auf die Ausdehnung der Gase so bedeutenden Einfluss ausüben, so ist man übereingekommen, stets das gefundene Gewicht eines Volumens auf 0^0 und normalen Luftdruck, d. h. 760 Mm., zu reduciren und mit Wasserstoff unter denselben Bedingungen zu vergleichen. Ein Ccm. Wasserstoff wiegt bei 0^0 und 760 Mm. Druck 0.0000896 Gr.

Man bestimmt nun das specifische Gewicht eines Körpers in gasförmigem Zustande nach zwei Methoden, entweder indem man das Volumen einer bekannten Gewichtsmenge der Substanz ermittelt oder das Gewicht eines bekannten Volumens bestimmt.

Die erste Methode wird in folgender Weise ausgeführt. Man füllt eine etwa 1 Meter lange graduirte Glasröhre (Fig. 5) (*a*) mit Quecksilber, stülpt sie unter Queck-

silber um, so dass man in der Röhre einen luftleeren Raum von etwa 25 Cm. hat (von *a* bis *a'*), bestimmt die Höhe

Fig. 5.



der Quecksilbersäule in dem Rohre über dem Spiegel des Quecksilbers in der Wanne als Barometerstand, bringt alsdann die abgewogene Substanz in einem kleinen Fläschchen

(Fig. 6) in die Röhre, umgiebt die Röhre mit dem Mantel *b*, welcher oben verjüngt ist und ein rechtwinklig gebogenes Rohr besitzt, an welches ein Glaskolben (*c*) mit Wasser oder Terpentinöl (das bei 160⁰ siedet), oder Anilin (das bei 185⁰ siedet) gefüllt, befestigt ist. Der ganze Apparat ist durch das Stativ *d* stabil gemacht. Man erhitzt nun die Flüssigkeit im Kolben, der Dampf derselben steigt in die Umhüllungsröhre, umspült das innere Rohr und bringt es allmählig auf die ihm zugehörige Temperatur. Die Substanz im inneren Rohre vergast, drückt das Quecksilber herab und lässt dasselbe bald constant an irgend einem Punkte (a'') stehen. Dann ist die Operation beendet, man liest an der Röhre das Volumen ab, misst abermals die Höhe der Quecksilbersäule über dem Niveau des Quecksilbers und reducirt das gefundene Volumen bei der Dampf-Temperatur (100^0 oder 160^0 oder 185^0) und dem beobachteten Druck auf 0^0 Temperatur und 760 Mm. Druck. Zur Messung der Höhe der Quecksilbersäule im Rohre *a* über dem Niveau des Quecksilbers in der Wanne bedient man sich des Messapparats (*f*), einer Messingstange, in welcher ein in Millimeter getheilter Eisenstab durch eine Schraube beweglich ist und in einer Stahlspitze ausläuft. Die Messingstange hängt in einem cardanischen Gelenk am Stativ *e*.

Fig. 6.

Die Formel, nach welcher das spec. Gewicht des Dampfes (auf Wasserstoff bezogen) berechnet wird, ist folgende:

$$D = \frac{760 \times (273 + t') \times p}{V \times 273 \times 0.0000896 \times B}$$

$$B = \frac{b}{1 + 0.00018\,t} - \left(\frac{b'}{1 + 0.00018\,t} + \frac{b''}{1 + 0.00018\,t'} + s \right)$$

D ist das zu suchende spec. Gew.
t' ist die Temperatur des Dampfbades (100^0, 160^0, 185^0 etc.)
t ist die Temperatur des Zimmers
p ist das Gewicht der Substanz
V ist das beobachtete Volumen (in CCm.)
b ist der augenblickliche Barometerstand
b' ist die Höhe der Quecksilbersäule, welche sich unterhalb des Dampfmantels befindet
b'' ist die Höhe der Quecksilbersäule innerhalb des Dampfmantels.
$b' + b''$ ist die Höhe der Quecksilbersäule vom Niveau der Quecksilberwanne aus, nachdem das Quecksilber bei der Temp. t' einen constanten Punkt erreicht hat (a'' in unserer Figur).

s ist die Spannung der Quecksilberdämpfe bei der Temperatur des Dampfbades.

760 ist der Normalbarometerstand.

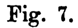
$273+t'$ bedeutet die Ausdehnung der Gase mit steigender Temperatur.

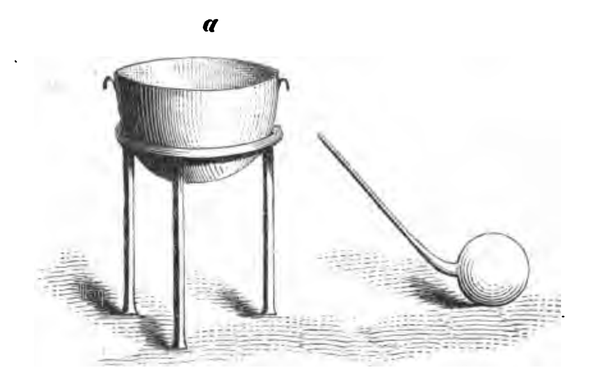
0.0000896 ist das Gewicht eines Ccm. *H.*

$1+0.00018t$ bedeutet die Ausdehnung des flüssigen Quecksilbers für die Temperatur *t* (es dehnt sich nämlich bei der Temperaturerhöhung von 1^0 um 0.00018 seines Volumens aus.

Nach dieser einfachen Methode kann man das Gasvolumgewicht aller Körper bestimmen, welche bis ca. 250^0 sieden. Für höher siedende Substanzen ist man genöthigt, die zweite Methode anzuwenden.

Ein kleiner etwa 200—300 Ccm. fassender und genau gewogener Glasballon (*b* Fig. 7), welcher zu einer feinen


Fig. 7.



und stumpf ansteigenden Spitze ausgezogen ist, wird mit etwa 5 Gramm der zu untersuchenden Substanz beschickt, dann in ein Oelbad oder ein Bad einer leicht schmelzbaren Metalllegirung gelegt (*a*), das Bad alsdann zu irgend einer Temperatur, die wenigstens $20-30^0$ über dem Siedepunkt der Substanz liegen und längere Zeit constant bleiben muss, erhitzt, so dass die Dämpfe der Substanz alle Luft aus dem Ballon treiben und ihn vollständig füllen. Darauf wird die aus dem Bade herausreichende Spitze des Ballons zuge-

schmolzen, der Ballon aus dem Bade genommen, erkalten gelassen und gewogen. Nach dem Erkalten öffnet man den Ballon unter Quecksilber, so dass in den nun luftleeren Raum das Quecksilber steigt, misst die Quantität des Quecksilbers, um den Raum des Ballons zu ermitteln, zieht von dem Gewichte des mit Luft gefüllten Ballons das nun bekannte Gewicht der Luft ab, um das Gewicht des Glases zu erhalten, und von dem Gewichte des mit der vergasten Substanz gefüllten Ballons das Gewicht des Glases und erhält so das Gewicht eines bekannten Volums Dampfs bei bekannter Temperatur, das man auf 0^0 und 760 Mm. Druck reducirt.

Die analytische Methode zur Erkennung der Constitution eines Körpers besteht, wie oben bereits bemerkt worden ist, darin, denselben in einfachere Körper zu zerlegen, deren Constitution bekannt ist, oder denselben in Verbindungen von demselben Kohlenstoffgehalt aber bekannter Constitution überzuführen. Wenn z. B. Naphtalin bei der Oxydation Phtalsäure liefert, so ist damit erwiesen, dass im Naphtalin der Benzolring enthalten ist, ferner, dass zwei Kohlenstoffe des Benzolringes mit Kohlenwasserstoffresten statt mit H verbunden sind, dass das Naphtalin theilweise die Structur

```
          H
          C       C—
     HC//   \   /
             C
     |       ||
     HC      C
       \\  /   \
          C      C—
          H
```

besitzt.

Zu den analytischen Methoden gehört das Abspalten von Kohlensäure der organischen Säuren beim Erhitzen für sich oder mit Kalk oder Natriumhydrat. Die Essigsäure liefert mit Kalk destillirt Grubengas, die Benzoësäure liefert bei gleicher Behandlung Benzol:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_4O_2} = \underset{\text{Grubengas}}{CH_4} + CO_2$$

$$\underset{\text{Benzoësäure}}{C_7H_6O_2} = \underset{\text{Benzol}}{C_6H_6} + CO_2$$

Daraus folgt also, dass die Benzoësäure zum Benzol sich verhält wie Essigsäure zum Grubengas. Da nun die Essigsäure dadurch entstanden gedacht werden kann, dass ein Atom Wasserstoff des Grubengases durch die Carboxylgruppe ersetzt worden ist, so kann auch die Benzoësäure vom Benzol in der Weise hergeleitet werden, dass ein H desselben durch die Carboxylgruppe vertreten ist, also

CH_4 Grubengas; $CH_3 . CO_2H$ Essigsäure.
C_6H_6 Benzol; $C_6H_5 . CO_2H$ Benzoësäure.

Auf diesem Wege hat man die Constitution vieler aromatischer Säuren ermittelt, so die der Catechusäure $C_7H_6O_4$, welche durch Destillation für sich oder besser mit Kalk Brenzcatechin liefert. Das Brenzcatechin hat aber die Constitution $C_6H_4(OH)_2$, es muss also die Catechusäure die Constitution $C_6H_3\begin{cases}(OH)_2\\CO_2H\end{cases}$ haben. Die Gallussäure hat die Zusammensetzung $C_7H_6O_5$, aus ihr entsteht unter Kohlensäureabspaltung Pyrogallussäure $C_6H_6O_3$ oder $C_6H_3(OH)_3$, folglich hat die Gallussäure die Constitution $C_6H_2\begin{cases}(OH)_3\\CO_2H\end{cases}$.

Diese Methode der Kohlensäureabspaltung giebt aber auch die Mittel an die Hand, neue Körper darzustellen. So sind alle Substanzen, welche Pyro- und Brenz- beginnen, schon durch ihren Namen als durch Kohlensäureabspaltung aus anderen Körpern entstanden charakterisirt, z. B. Pyroschleimsäure, Pyromellithsäure, Brenztraubensäure, Brenzcatechin etc.

Weitere allgemeine Methoden für die Erkennung der Constitution eines Körpers auf analytischem Wege giebt es nicht, doch sind sehr viele Stoffe durch Verwandeln in einfachere in ihrem inneren Bau aufgeklärt worden. Wir erinnern hier nur an die Harnsäure (S. 144), an Kreatin (S. 150), an die Glucoside (S. 141 u. f.), an die Flechtenstoffe (S. 281) u. s. f.

Die synthetische Methode zur Erforschung der Molecularstructur besteht darin, aus einfacheren Verbindungen, deren Constitution bekannt ist, schrittweise die complicirteren aufzubauen, so dass man die Reactionen genau

verfolgen und die Constitution der aufgebauten Körper erkennen kann. Eine besondere Gattung der Synthese ist die Darstellung organischer Körper aus den Elementen. Man war früher der Meinung, die organischen Verbindungen entständen durch eine eigenthümliche, nicht näher zu definirende Kraft, die Lebenskraft, und es sei daher unmöglich, ohne Beihilfe dieser Lebenskraft aus unorganischen Bestandtheilen organische Verbindungen herzustellen. Seitdem es aber gelungen ist, den Harnstoff aus seinen Elementen darzustellen (durch Kochen des als unorganische Substanz aufgefassten cyansauren Ammoniums mit Wasser), hat man eine so grosse Anzahl von organischen Stoffen synthetisch dargestellt, dass die Ansicht von der Existenz einer Lebenskraft zur Bildung organischer Verbindungen hat aufgegeben werden müssen.

Wir wollen zuerst einige directe Synthesen organischer Verbindungen aus unorganischen Stoffen erwähnen und dann die allgemeinen Methoden.

Leitet man den Dampf des leicht sublimirbaren Ammoniumcarbonats über geschmolzenes Kalium, so erhält man Cyankalium. Das Cyankalium wird durch oxydirende Agentien (Mennige Pb_3O_4) in cyansaures Kalium übergeführt. Das cyansaure Kalium endlich giebt mit Ammoniumsulfatlösung gekocht Harnstoff. Es bildet sich nämlich zuerst cyansaures Ammonium, welches durch Umlagerung der Atome in Harnstoff übergeht:

$$2\,KCNO + (NH_4)_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,NH_4 . CNO$$

$$NH_4 . CNO = CO\langle^{NH_2}_{NH_2} \text{ Harnstoff.}$$

Leitet man Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff gemeinschaftlich über glühendes Kupfer, so erhält man Grubengas:

$$2\,H_2S + CS_2 + 4\,Cu_2 = 4\,Cu_2S + CH_4.$$

Aus dem Grubengas kann man durch Einwirkung von Chlor das Methylchlorid CH_3Cl erhalten, und aus diesem erstens alle Derivate des Methyls darstellen und ferner auch in Verbindungen mit höherem Kohlenstoffgehalt hinaufsteigen.

Endlich kann man aus Kohlenstoff und Wasserstoff direct Acetylen (S. 68) erhalten, wenn man nämlich zwischen Kohlepolen in Wasserstoffgas den electrischen Funken anhaltend durchschlagen lässt. Aus Acetylen C_2H_2, lässt sich durch nascirenden Wasserstoff Aethylen C_2H_4 und Aethan C_2H_6 darstellen, aus welchen wiederum die Glieder der C_2 Gruppe hergestellt werden können.

Im weitesten Sinne versteht man unter Synthese jede künstliche Darstellung einer organischen Verbindung aus einer anderen. Wir werden später Gelegenheit haben, bei Besprechung der Wirkung einzelner Reagentien die Methoden derselben zu erwähnen. Im engeren Sinne versteht man jedoch unter Synthese nur die Aneinanderfügung der Reste von Kohlenstoffverbindungen durch Bindung des Kohlenstoffs an Kohlenstoff. So ist also die Darstellung eines Aethers kein synthetischer Process im engeren Sinne, weil hier der Sauerstoff die Bindung der beiden Reste veranlasst:

$$CH_3OH + CH_3OH = CH_3{}^{-}O^{-}CH_3 + H_2O.$$

Dagegen ist die Darstellung des Cyanmethyls aus Jodmethyl eine Synthese:

$$CH_3J + CNK = CH_3{}^{-}CN + KJ.$$

Methoden zur Erzeugung von kohlenstoffreicheren Verbindungen aus kohlenstoffärmeren sind vorzüglich folgende:

1. Die Natriumverbindung einer organischen Substanz wird durch die Halogenverbindung (Chlorid, Bromid, Jodid) einer anderen in der Weise zersetzt, dass sich Natriumchlorid etc. bildet und die beiden Reste sich aneinander fügen:

$$CH_3Na + CH_3Br = \underset{\text{Aethan}}{CH_3{}^{-}CH_3} + NaBr$$

$$C_2H_5Na + CH_3Br = \underset{\text{Propan}}{C_2H_5{}^{-}CH_3} + NaBr.$$

Nach dieser Methode ist eine sehr grosse Anzahl von Kohlenstoffverbindungen dargestellt worden.

Lässt man nämlich Natrium auf einen zusammengesetzten Aether einwirken, so wird Wasserstoff verdrängt und eine Natriumverbindung gebildet, bei welcher das Natrium am Kohlenstoff haftet. Diese Verbindung liefert mit dem Bro-

mid oder Jodid eines Kohlenwasserstoffrestes den zusammengesetzten Aether einer kohlenstoffreicheren Säure:

$$\underset{\text{Essigäther}}{CH_3.COO.C_2H_5} + Na = CH_2Na.COO.C_2H_5 + H$$

$$CH_2Na.COOC_2H_5 + CH_3Br = \underset{\text{Propionsäureäther}}{\begin{matrix} CH_2{-}COO.C_2H_5 \\ | \\ CH_3 \end{matrix}} + NaBr$$

$$CH_2Na.COOC_2H_5 + C_2H_5Br = \underset{\text{Buttersäureäther}}{\begin{matrix} CH_2{-}COO.C_2H_5 \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix}} + NaBr$$

ferner

$$CH_3.COO.C_2H_5 + 2Na = CHNa_2.COOC_2H_5$$

$$CHNa_2.COOC_2H_5 + 2CH_3Br = \underset{\text{Isobuttersäureäther}}{\begin{matrix} CH{-}COO.C_2H_5 \\ \| \\ (CH_3)_2 \end{matrix}} + 2NaBr$$

und so fort.

In sehr vielen Fällen ist es gar nicht nöthig, die Natriumverbindung darzustellen, sondern es genügt, zwei Chloride, Bromide oder Jodide mit Natrium zu behandeln, um ihnen das Halogen zu entziehen und die Reste an einander zu fügen:

$$CH_3J + CH_3J + Na_2 = \underset{\text{Aethan}}{CH_3{-}CH_3} + 2NaJ$$

$$CH_3J + C_2H_5Br + Na_2 = \underset{\text{Propan}}{CH_3.C_2H_5} + NaBr + NaJ$$

$$C_6H_5Br + CH_3J + Na_2 = \underset{\text{Methylbenzol}}{C_6H_5.CH_3} + NaBr + NaJ$$

$$C_6H_5Br + C_2H_5Br + Na_2 = \underset{\text{Aethylbenzol}}{C_6H_5.C_2H_5} + 2NaBr$$

$$C_6H_5Br + C_6H_5Br + Na_2 = \underset{\text{Diphenyl}}{C_6H_5.C_6H_5} + 2NaBr.$$

Nach der letzteren Methode sind namentlich viele Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe dargestellt worden.

2. Leitet man Kohlensäure durch die Natriumverbindung eines Kohlenwasserstoffs, so wird die Carboxylsäure der nächst höheren Kohlenstoffreihe gebildet:

$$CH_3Na + CO_2 = C_2H_3NaO_2 = \underset{\text{Essigsaures Natrium}}{CH_3{-}CO_2Na}.$$

Auch hier genügt es zuweilen, Kohlensäure durch das

Bromid oder Jodid des Kohlenwasserstoffs bei Gegenwart von Natrium zu leiten:

$$C_6H_5Br + Na_2 + CO_2 = C_7H_5NaO_2 = \underset{\text{Benzoësaures Natrium}}{C_6H_5 . CO_2Na} + NaBr.$$

3. Die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe der Fettkörper oder die Sulfosäureverbindungen der Kohlenwasserstoffe der aromatischen Körper geben mit Cyankalium destillirt die Cyanide der Kohlenwasserstoffe, wobei ebenfalls Kohlenstoff an Kohlenstoff gebunden ist. Aus diesen Cyaniden kann man durch Kochen mit Kaliumhydrat die Säure darstellen, indem das CN im COOH sich umsetzt:

$$CH_3J + KCN = CH_3{-}CN + KJ.$$
$$CH_3{-}CN + 2H_2O = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3{-}CO_2H} + NH_3.$$

$$\underset{\text{Aethylenbromid}}{\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix}} + 2KCN = \underset{\text{Aethylencyanid}}{\begin{matrix} CH_2{-}CN \\ | \\ CH_2{-}CN \end{matrix}} + 2KBr.$$

$$\underset{\text{Aethylencyanid}}{\begin{matrix} CH_2{-}CN \\ | \\ CH_2{-}CN \end{matrix}} + 4H_2O = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{\begin{matrix} CH_2{-}CO_2H \\ | \\ CH_2{-}CO_2H \end{matrix}} + 2NH_3.$$

4. Ferner wirken die Zinkverbindungen der Kohlenwasserstoffe auf Chlor- etc. Verbindungen analog den Natriumverbindungen ein:

$$\underset{\text{Phosgen}}{COCl_2} + \underset{\text{Zinkmethyl}}{Zn\left\langle\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right.} = ZnCl_2 + \underset{\text{Aceton}}{CO\left\langle\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right.}$$

oder

$$\underset{\text{Phosgen}}{2\,COCl_2} + \underset{\text{Zinkmethyl}}{Zn\left\langle\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right.} = ZnCl_2 + \underset{\text{Chloracetyl}}{2\,COCl{-}CH_3}$$

und

$$\underset{\text{Chloracetyl}}{COCl{-}CH_3} + \underset{\text{Zinkmethyl}}{Zn\left\langle\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right.} = ZnO + \underset{\text{Tertiäres Butylchlorid}}{CCl\begin{matrix} / CH_3 \\ {-}CH_3 \\ \backslash CH_3 \end{matrix}}.$$

Der Körper $CCl\begin{matrix} / CH_3 \\ {-}CH_3 \\ \backslash CH_3 \end{matrix}$ ist aber ein Chlorid des Isobutylwasserstoffs, aus welchem durch Ersetzung des Cl durch OH der tertiäre Butylalkohol, das Trimethylcarbinol (S. 111) erhalten werden kann.

Es ist auf diesem Wege eine ausserordentlich grosse Zahl von Synthesen ausgeführt worden.

5. Endlich wollen wir noch erwähnen, dass die Salze der organischen Säuren (am geeignetsten sind die Kalksalze) für sich oder mit einem Salz einer anderen organischen Säure der trockenen Destillation unterworfen, die stets kohlenstoffreicheren Ketone liefern:

$$2\,CH_3CO_2Na = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CO + Na_2CO_3.$$

Natriumacetat — Aceton

$$CH_3{-}CO_2Na + C_2H_5{-}CO_2Na = \begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CO + Na_2CO_3.$$

Essigsaures Natrium — Propionsaures Natrium — Methyl-Aethylketon

Als besondere Art synthetischer Reaction wollen wir hier noch die sogenannte Condensation erwähnen, welche darin besteht, dass zwei oder mehrere Molecüle einer oder zweier verschiedener Substanzen sich durch Kohlenstoffbindung an einander schieben, indem sie gleichzeitig Wasser abscheiden. Es sind namentlich die Aldehyde und Ketone, welche dieses eigenthümliche Verhalten zeigen.

Aldehyd C_2H_4O mit schwach wasserentziehenden Substanzen, z. B. Salzsäure, behandelt, geht in

Crotonaldehyd C_4H_6O über:

$$2\,C_2H_4O = C_4H_6O = CH_3{-}CH{=}CH{-}CHO + H_2O.$$

Bittermandelöl (Benzaldehyd) $C_6H_5.CHO$ und Aldehyd geben in entsprechender Weise Zimmtaldehyd C_9H_8O.

$$C_7H_6O + C_2H_4O = C_9H_8O = C_6H_5.CH{=}CH{-}CHO + H_2O.$$

Hierhin gehört auch die Entstehung von Collidin $C_8H_{11}N$ aus Aethylidenchlorid $CH_3{-}CHCl_2$ und Ammoniak, nur dass hier die nascirende Salzsäure Ammoniak entziehend wirkt:

$$4\,CH_3{-}CHCl_2 + 4\,NH_3 = 4\,CH_3.CHNH + 8\,HCl.$$

Hypothetischer Körper

$$4\,CH_3{-}CH.NH = C_8H_{11}N + 3\,NH_3.$$

Collidin

Aceton giebt mit Chlorwasserstoffsäure die Condensationsproducte Mesityloxyd $C_6H_{10}O$ und Phoron $C_9H_{14}O$:

$$\underset{\text{Aceton}}{2\,C_3H_6O} = \underset{\text{Mesityloxyd}}{C_6H_{10}O} + H_2O.$$

$$\underset{\text{Aceton}}{C_3H_6O} + \underset{\text{Mesityloxyd}}{C_6H_{10}O} = \underset{\text{Phoron}}{C_9H_{14}O} + H_2O.$$

Aus dem Phoron wird durch Wasserentziehung kein weiteres Condensationsproduct, sondern der Kohlenwasserstoff C_9H_{12} Mesitylen (S. 228) erhalten.

Keine eigentliche synthetische Reaction, jedoch neben der Condensation zu erwähnen, ist die sogen. Polymerisation. Sie besteht darin, dass gewöhnlich drei Molecüle eines einfach constituirten organischen Körpers zu einem Molecül zusammentreten. Wenn nämlich ein Körper an einem Kohlenstoff ein zwei- oder dreiwerthiges Element mit mehr als einer Affinität gebunden enthält, so kann dieses mehrwerthige Element sich bis zur einfachen Bindung loslösen, und da diese Loslösung in mehreren Molecülen zu gleicher Zeit geschieht, so können die so mit freien Affinitäten begabten Molecüle sich an einander schieben und zu einem Molecüle vereinigen.

Es sind dies namentlich die Aldehyde und die Cyansäure CONH mit ihren Verbindungen, endlich das Chlorcyan, welche Polymerisationsproducte liefern.

Methylaldehyd CH_2O (S. 28) geht in Methylmetaldehyd ($C_6H_{12}O_6$?) über, dessen Constitution vielleicht folgende ist:

```
     H        giebt     H2C-O-CH2-O-CH2
     |                    |          |
   H-C=O                  O          O
                          |          |
Methylaldehyd           H2C-O-CH2-O-CH2.
                        Methylmetaldehyd
```

Aethylaldehyd geht in den trimolecularen Paraldehyd und wahrscheinlich hexamolecularen Metaldehyd über. Die Constitution des Metaldehyds ist dieselbe wie die des Methylmetaldehyds, nur dass in je einem CH_2 desselben ein H durch CH_3 ersetzt ist. Die Constitution des Paraldehyds ist folgende:

$$\underset{\text{Aldehyd}}{CH_3{-}CHO} \quad \text{giebt} \quad \begin{array}{c} H_3C{-}CH{-}O{-}CH{-}CH_3 \\ \quad | \qquad\quad | \\ O{-}CH{-}O \\ | \\ CH_3 \\ \text{Paraldehyd.} \end{array}$$

Die Cyansäure geht in die trimoleculare Cyanursäure über:

$$\underset{\text{Cyansäure}}{CONH} \quad \text{giebt} \quad \begin{array}{c} HN{=}C{-}O{-}C{=}NH \\ \qquad\quad | \\ O{-}C{-}O \\ \| \\ NH \\ \text{Cyanursäure.} \end{array}$$

Das flüssige Chlorcyan geht in das feste Chlorcyan über:

$$\underset{\substack{\text{Chlorcyan} \\ \text{(flüssig)}}}{C{\equiv}NCl} \quad \text{giebt} \quad \begin{array}{c} Cl{-}C{=}N{-}C{-}Cl \\ | \qquad \| \\ N{=}C{-}N \\ | \\ Cl \\ \text{festes Chlorcyan.} \end{array}$$

Das Cyanamid polymerisirt sich wahrscheinlich zu zwei Molecülen, zu Dicyanamid:

$$N{\equiv}C{-}NH_2 \quad \text{giebt} \quad \underset{\text{Dicyanamid}}{HN{=}C\begin{array}{c} \diagup NH \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{array}C{=}NH}$$

und zu drei Molecülen, Melamin $C_3H_6N_6$

$$\begin{array}{c} 3C{\equiv}N \\ | \\ NH_2 \\ \text{Cyanamid} \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} NH_2{-}C{=}N{-}C{-}NH_2 \\ | \qquad \| \\ N{=}C{-}N \\ | \\ NH_2 \\ \text{Melamin.} \end{array}$$

Analog der Constitution des Melamin könnten wir auch eine isomere Cyanursäure uns denken:

$$\begin{array}{c} HO{-}C{=}N{-}C{-}OH \\ | \qquad \| \\ N{=}C{-}N \\ | \\ OH \end{array}$$

und es ist noch unentschieden, ob der bekannten Cyanursäure diese oder die oben erwähnte Formel zukommt, ob also der Stickstoff oder der Sauerstoff die Brücke zur Verbindung der einzelnen Molecüle bildet. Wenn wir diese Formel annehmen, so können wir eine Reihe von Verbindungen, welche zwischen der Cyanursäure und dem Melamin stehen, und die dadurch aus einander entstanden gedacht werden können, dass die drei OH der Cyanursäure nach einander durch drei NH_2 ausgetauscht worden sind, uns leicht erklären:

Cyanursäure $C_3N_3H_3O_3$, Melanurensäure $C_3N_4H_4O_2$, Ammelin $C_3N_5H_5O$; Melamin $C_3N_6H_6$ oder in Structurformeln:

```
HO-C=N              HO-C=N
   |  |                |  |
   N  C-OH             N  C-NH2
   ‖  ‖                ‖  ‖
HO-C-N              HO-C-N
Cyanursäure.        Melanurensäure.

HO-C=N              H2N-C=N
   |  |                 |  |
   N  C-NH2             N  C-NH2
   ‖  ‖                 ‖  ‖
H2N-C-N             H2N-C-N
Ammelin             Melamin.
```

Einwirkung der Reagentien auf organische Verbindungen.

Die Richtung, in welcher die gebräuchlichsten Reagentien auf organische Verbindungen wirken, ist bei denselben Reagentien meist dieselben, es lassen sich daher leicht allgemeine Regeln aufstellen.

1. Chlor, Brom und Jod wirken substituirend:

$$CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl + HCl$$
$$C_6H_6 + Br_2 = C_6H_5Br + HBr$$

nur ist es nöthig, bei der Einwirkung des Jods die entstehende Jodwasserstoffsäure sofort zu zerstören, weil diese rückwärts substituirend, also dem Jod entgegenwirkt. Es ist daher nöthig, wenn man Jod durch directe Substitution in Verbindungen einführen will, demselben Salpetersäure, oder wo diese die Reaction beeinträchtigt, Jodsäure hinzuzufügen, wodurch die sich bildende Jodwasserstoffsäure sogleich in Jod zurückverwandelt wird:

$$HJO_3 + 5HJ = 3J_2 + 3H_2O.$$

In ungesättigten Verbindungen, d. h. solchen, bei denen wenigstens zwei Kohlenstoffatome mit doppelter Bindung an einander haften, lösen die Halogene zuerst die doppelte Bindung, ehe sie substituirend wirken, sie addiren sich also zuerst zum Molecül hinzu:

$$C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4Cl_2, \text{ d. h.:}$$
$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 = CH_2Cl{-}CH_2Cl$$
$$C_6H_6 + 3Cl_2 = C_6H_6Cl_6 \text{ (s. S. 177).}$$

Bei Gegenwart von Wasser wirken die Halogene oxydirend (natürlich das Chlor am stärksten), indem sie das Wasser zersetzen und den Sauerstoff desselben auf die organische Verbindung wirken lassen:

$$H_2O + Cl_2 = 2HCl + O.$$

2) Chlor- und Bromwasserstoffsäure ersetzen das alkoholische Hydroxyl durch Chlor oder Brom:

$$C_2H_5(OH) + HCl = C_2H_5Cl + H_2O$$

$$\underset{\text{Milchsäure}}{CH_3{}^-CH(OH)^-COOH} + HBr = \underset{\text{Brompropionsäure}}{CH_3{}^-CHBr^-COOH} + H_2O$$

$$\text{oder } \underset{\text{Aether}}{\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \Big\rangle O} + 2HCl = \begin{matrix} C_2H_5Cl \\ C_2H_5Cl \end{matrix} + H_2O.$$

In ungesättigten Verbindungen lösen sie zuweilen die doppelte Bindung:

$$CH_2{}^=CH_2 + HCl = CH_3{}^-CH_2Cl.$$

Jodwasserstoffsäure wirkt ebenso, nur in höherer Temperatur wirkt sie rückwärts substituirend, d. h. sie führt einer substituirten Verbindung den Wasserstoff wieder zu:

$$\underset{\text{Jodessigsäure}}{CH_2J^-COOH} + HJ = \underset{\text{Essigsäure}}{CH_3{}^-COOH} + J_2$$

Namentlich in sauerstoffhaltigen Verbindungen, welche alkoholische Hydroxyle enthalten, wirkt sie nach letzterer Richtung, sie reducirt, und bei genügend hoher Temperatur erzeugt sie entweder den gesättigten Kohlenwasserstoff oder sie zersprengt das Molecül in lauter Grubengasmolecüle.

$$C_3H_8O_3 = \underset{\text{Glycerin}}{CH_2(OH)^-CH(OH)^-CH_2(OH)} + 5HJ$$

$$= \underset{\text{Isojodpropyl}}{CH_3{}^-CHJ^-CH_3} + 3H_2O + 2J_2$$

$$\underset{\text{Erythrit}}{C_4H_{10}O_4} + 7HJ = \underset{\text{Isobutyljodid}}{C_4H_9J} + 4H_2O + 3J_2.$$

$$\underset{\text{Amylalkohol}}{C_5H_{12}O} + 10HJ = 5CH_4 + H_2O + 5J_2.$$

Das bei dieser Reaction entstehende freie Jod wirkt jedoch wieder schwach oxydirend, man muss deshalb das frei werdende Jod sofort zerstören. Dies geschieht einfach durch Zusatz von Phosphor. Es verbindet sich alsdann das Jod mit dem Phosphor zu Phosphorjodid, welches seinerseits durch das stets vorhandene Wasser, das sich ja zugleich bildet, zu Jodwasserstoffsäure, welche nun von Neuem wirken kann, und phosphorige Säure zersetzt wird.

3) Schwefelsäure wirkt auf die Alkohole der Fettkörper, indem sie ein Hydroxyl gegen HSO_4 austauscht, auf die Kohlenwasserstoffe (und deren Derivate) der aromatischen Körper, indem sie H durch SO_3H ersetzt:

$$\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_5(OH)} + HHSO_4 = \underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{C_2H_5HSO_4} + H_2O$$

$$\underset{\text{Benzol}}{C_6H_5H} + HSO_3(OH) = \underset{\text{Benzolsulfosäure}}{C_6H_5 . SO_3H} + H_2O$$

Stets entsteht Wasser, dieses wird also entweder aus dem Hydroxyl der organischen Verbindung und dem vertretbaren Wasserstoff der Schwefelsäure gebildet, oder aus dem Wasserstoff der organischen Verbindung und dem Hydroxyl der Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure kann auch beide Hydroxyle der Alkohole oder zwei H der aromatischen Verbindungen austauschen:

$$2C_2H_5OH + H_2SO_4 = \underset{\text{Schwefelsäure-Aethyläther.}}{(C_2H_5)_2SO_4} + 2H_2O$$

$$2C_6H_5H + SO_2(OH)_2 = \underset{\text{Sulfobenzid}}{C_6H_5{-}SO_2{-}C_6H_5} + 2H_2O$$

4) Salpetersäure bildet mit den Alkoholen der Fettkörper zusammengesetzte Aether:

$$C_2H_5OH + NO_2(OH) = \underset{\text{Salpetersäure-Aethyläther.}}{C_2H_5ONO_2} + H_2O$$

$$\underset{\text{Glycerin}}{C_3H_5(OH)_3} + 3NO_2(OH) = \underset{\text{Nitroglycerin}}{C_3H_5(ONO_2)_3} + 3H_2O.$$

Bei den aromatischen Körpern bildet sie Substitutionsproducte:

$$C_6H_5H + NO_2(OH) = \underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5 . NO_2} + H_2O.$$

Sie wirkt also in derselben Weise wie die Schwefelsäure, nur tritt der Unterschied hier noch deutlicher hervor. Bei den Alkoholen der Fettkörper vermittelt nämlich der Sauerstoff die Bindung des SO_3 und NO_2 an den Kohlenwasserstoffrest, bei den Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe ist die Bindung direct zwischen dem Stickstoff oder dem Schwefel und dem Kohlenwasserstoffrest.

Salpetersäure $= HO{-}NO_2$
Schwefelsäure $= HO{-}SO_2{-}OH$
Salpetersäureäthyläther $C_2H_5{-}O{-}NO_2$
Aethylschwefelsäure $C_2H_5{-}O{-}SO_2{-}OH$
Schwefelsäureäthyläther $C_2H_5{-}O{-}SO_2{-}O{-}C_2H_5$
Nitrobenzol $C_6H_5{-}NO_2$
Benzolsulfosäure $C_6H_5{-}SO_2{-}OH$
Sulfobenzid $C_6H_5{-}SO_2{-}C_6H_5$.

Verbindungen, in denen der Stickstoff der NO_2 Gruppe direct am Kohlenstoff hängt, sind unter den Fettkörpern ebenfalls bekannt, und wir haben einige von ihnen im speciellen Theil beschrieben (s. S. 58 und 59). Sie entstehen in allgemeiner Reaction durch Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

In gleicher Weise sind Sulfosäuren von Fettkörpern bekannt, welche durch Einwirkung von schwefligsauren Salzen auf die Halogenverbindungen entstehen (s. S. 34).

4) **Kalium- und Natriumhydrat** zersetzen in wässeriger oder alkoholischer Lösung die zusammengesetzten Aether:

$$\underset{\text{Essigäther}}{C_2H_5O\,.\,C_2H_3O} + KHO = \underset{\text{Alkohol}}{C_2H_5OH} + \underset{\text{Kaliumacetat}}{C_2H_3KO_2},$$

sie verwandeln Chloride, Bromide, Jodide in Hydroxylderivate:

$$C_2H_5Cl + KHO = C_2H_5OH + KCl,$$

als feste Hydrate mit organischen Körpern geschmolzen, wirken sie oxydirend, indem sie Sauerstoff für Wasserstoff substituiren und letzteren frei machen:

$$C_2H_5OH + KHO = C_2H_3KO_2 + 2H_2.$$

5) **Phosphortrichlorid** PCl_3 und **Phosphortribromid** PBr_3, ebenso Phosphoroxychlorid $POCl_3$ und -bromid $POBr_3$ wirken, indem sie Hydroxyl gegen Cl und Br austauschen:

$$3C_2H_5OH + PCl_3 = 3C_2H_5Cl + PH_3O_3$$
$$3C_2H_5(OH) + POBr_3 = 3C_2H_5Br + PH_3O_4$$

Phosphorpentachlorid PCl_5 und **-bromid** PBr_5 können Sauerstoff selbst durch Cl_2, Br_2 ersetzen, ausserdem wirken sie noch wie freies Chlor substituirend:

$$\underset{\text{Aldehyd}}{C_2H_4O} = PCl_5 = \underset{\text{Aethyliden-chlorid.}}{C_2H_4Cl_2} + POCl_3$$

Phosphorpentasulfid ersetzt Sauerstoff in Hydroxylen durch Schwefel:

$$5C_2H_5OH + P_2S_5 = 5C_2H_5SH + P_2O_5$$
$$5CH_3{}^{-}COOH + P_2S_5 = 5CH_3{}^{-}COSH + P_2O_5.$$

Zum Schluss wollen wir noch eine chemische Erscheinung erwähnen, welche bis jetzt noch keine genügende Erklärung gefunden hat, die Umwandlung organischer Körper in isomere durch Umlagerung der Atome. Wir haben bereits mehrfach die Bildung des Harnstoffs aus cyansaurem Ammonium zu nennen Gelegenheit gehabt. Im cyansauren Ammonium ist der Kohlenstoff mit dem Sauerstoff zu dem zweiwerthigen CO verbunden. Beide Affinitäten dieses CO binden zwei Valenzen des N, dessen dritte Valenz durch NH_4 gesättigt ist:

$$O{=}C{=}N{-}NH_4.$$

Durch Kochen mit Wasser wird die doppelte Bindung des N am C zu einer einfachen gelöst, es entsteht im ersten Augenblicke die ungesättigte Gruppe $O{=}C\diagdown{-}N{=}$, in welcher am C eine und am N zwei Valenzen frei sind. Die eine Valenz des C nimmt das N des NH_4 ein, giebt zwei Atome Wasserstoff an die beiden Valenzen des bereits am C haftenden N ab, und so entsteht die Verbindung $O{=}C\langle{}^{NH_2}_{NH_2}$ Carbamid oder Harnstoff. Es findet also eine Wanderung der Atome im Molecüle statt.

Ein zweites Beispiel ist folgendes:

Durch Behandlung des Glycerins mit Salzsäure entstehen zwei Körper, Dichlorhydrine des Glycerins, in welchen zwei OH durch Cl vertreten sind:

$$CH_2OH{-}CHOH{-}CH_2OH \quad \text{Glycerin}$$
$$\left.\begin{array}{l} CH_2Cl{-}CHCl{-}CH_2OH \\ CH_2Cl{-}CH(OH){-}CH_2Cl \end{array}\right\} \text{Dichlorhydrine.}$$

Durch Einwirkung von Natrium erhält man aus beiden Allylalkohol:

$CH_2Cl{-}CHCl{-}CH_2(OH) + Na_2 = CH_2{=}CH{-}CH_2OH + 2NaCl.$

Bei dem zweiten Dichlorhydrin muss nothwendiger Weise dabei eine Wanderung des Hydroxyls vom mittleren Kohlenstoff an den Seitenkohlenstoff statthaben.

3) Das Hydrazobenzol $C_6H_5.NH{-}NH{-}C_6H_5$ geht durch Säuren leicht in das isomere Benzidin:

$$\begin{array}{l} C_6H_4.NH_2 \\ | \\ C_6H_4.NH_2 \end{array}$$

über. Auch hier hat eine Umlagerung der Atome stattgefunden, die beiden Benzolringe haben je ein Wasserstoff verloren, sich mit einander verkettet und die Bindung der beiden Stickstoffatome gelöst, indem sie die NH in NH_2 verwandelten.

4) Durch Wasserentziehung sollte das Glycol:

$$CH_2(OH){-}CH_2(OH)$$

in Aethylenoxyd $\begin{array}{l} CH_2 \\ CH_2 \end{array}\!\!>\!O$ umgewandelt werden, allein es entsteht Aldehyd $CH_3{-}CHO$. Es ist also das O mit beiden Valenzen an einen Kohlenstoff getreten und dafür ein H an den andern Kohlenstoff umgelagert worden.

5) Durch Erhitzen auf 300^0 gehen die secundären und tertiären Aniline (Methylanilin, Dimethylanilin) in primäre Basen über, in Toluidin und Xylidin:

$C_6H_5NHCH_3$ geht über in $C_6H_4(CH_3)NH_2$
$C_6H_5N(CH_3)_2$ geht über in $C_6H_3(CH_3)_2NH_2$.

Das Methyl tauscht also mit einem Benzolwasserstoff seinen Platz aus.

Endlich wird die durch nascirenden Wasserstoff aus der Mellithsäure $C_6(CO_2H)_6$ entstehende Hydromellithsäure $C_6H_6(CO_2H)_6$ durch Erhitzen mit Salzsäure in die Isohydromellithsäure übergeführt. Auch hier kann die Isomerie nur durch die Wanderung der Atome oder Atomcomplexe von einem Kohlenstoff zum anderen erklärt werden.

So giebt es noch eine grosse Anzahl von Körpern, welche meist nur durch höhere Temperatur in andere, mit ihnen isomere Stoffe übergehen, die wir jedoch nicht mehr aufführen wollen.

Register.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

N.

O.

Q.

R.

S.

T.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.